ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

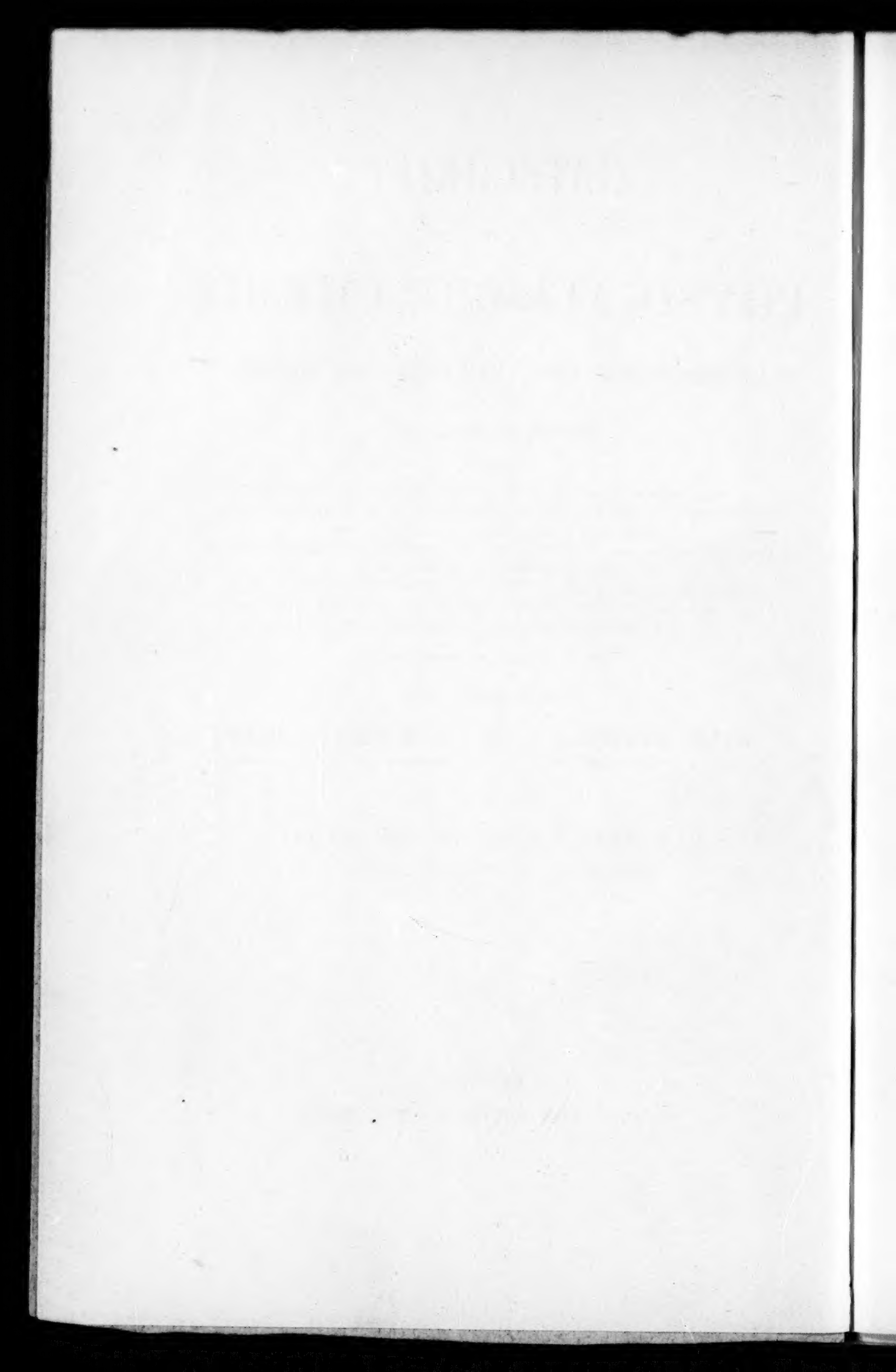
EINUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 5 TAFELN UND 133 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1905



Inhalt des einundfünfzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 21. Februar 1905.

Referate.

Seite

Heft 2.

Ausgegeben am 28. Februar 1905.

Referate.

Heft 3.

Ausgegeben am 17. März 1905.

Referate.

Heft 4.

Ausgegeben am 11. April 1905.

Referate

Heft 5.

Ausgegeben am 25. April 1905.

Referate.

Seite

Heft 6.

Ausgegeben am 9. Mai 1905.

Referate.

Bücherschau.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). II.[1]

Von

J. W. Brühl und **H. Schröder.**

Inhalt:

Einleitung.

In einer vorhergegangenen Abhandlung[2] war nachgewiesen worden, dass die homogenen, ketonförmigen Kampfocarbonsäureester durch Vermischen mit der äquivalenten Menge alkoholischer Natriumalkoholatlösungen — also durch Salzbildung — momentan in die Enolformen umgewandelt werden. Es war von besonderm Interesse, zu prüfen, ob diese prompte Umlagerung bei dem einfachsten und typischen Vertreter dieser Klasse von β-Ketonsäureestern, dem Stammvater des gesamten Geschlechts der „tautomeren" Verbindungen, nämlich bei dem Acetessigester, auch stattfinde und sich ebenso sicher wie in den früher studierten Fällen experimentell nachweisen lasse.

Das Prinzip der Untersuchung war das auch bei den Kampfocarbonsäureestern angewandte. Das heisst, es wurde der Acetessigester mit der äquimolaren Menge von alkoholischer Natriumalkoholatlösung vermischt und die spektrochemischen Funktionen der Bestandteile der Lösung vor und nach der Vermischung (Salzbildung) ermittelt. Durch Vergleichung dieser physikalischen Funktionen musste sich ergeben, ob der Acetessigester im gelösten Zustande (resp. sein Radikal in dem gelösten Salze) die gleiche chemische Konstitution besitzt wie im homogenen, ungelösten Zustande, oder ob durch die Salzbildung eine wesentliche Änderung und event. welcher Art stattgefunden hat.

---

[1]) Aus den Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins in Heidelberg 1904.

[2]) J. W. Brühl und H. Schröder, Diese Zeitschr. 50, 1 (1904).

I. Spektrochemische Konstanten der Estersalzlösungen und ihrer Komponenten.

1. Der homogene Acetessigester und Äthylalkohol.

Der Acetessigester wurde durch Darstellung des kristallisierten Bisulfits gereinigt und nach dem Abscheiden und Trocknen mit geschmolzenem Sylvin in vacuo destilliert, wobei die zur Untersuchung benutzte mittlere Hauptfraktion unter 11·5 mm Druck bei 73·8° konstant überging.

Der Äthylalkohol war durch andauerndes Kochen mit gebranntem Kalk entwässert und unter Feuchtigkeitsabschluss destilliert worden. Es wurde wieder nur die ganz konstant siedende Mittelfraktion zu den Versuchen angewandt.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Beobachtungsdaten dieser beiden Präparate zusammengestellt. Sie stimmen ausgezeichnet überein mit frühern Bestimmungen an reinen, analysierten Präparaten. Für Acetessigester ergeben die ältern Beobachtungen[1]) die Molwerte:

M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
31·89	31·99	0·85

Im flüssigen, ungelösten Zustande ist der Acetessigester, wie der Kampfocarbonsäurester, bei gewöhnlicher Temperatur eine reine Ketoverbindung, worauf sowohl die Molrefraktion, als auch die Moldispersion hinweisen. Wir werden diesem Umstande, der auch im folgenden seine Bestätigung findet, noch eine besondere Betrachtung in einer nächsten Abhandlung widmen.

2. Die Natriumäthylatlösungen.

Die Darstellung und Gehaltsbestimmung dieser Alkoholatlösungen geschah genau nach den in unserer vorigen Abhandlung gemachten Angaben[2]). Es wurden vier verschieden konzentrierte Lösungen bereitet, deren Konzentration in jedem Falle etwas grösser war, als die der früher untersuchten Natriumäthylatlösungen.

Mit N ist das spezifische Refraktionsvermögen der Natriumäthylatlösung, mit $N_{,}$ das des Alkohols, mit $N_{,,}$ dasjenige des gelösten Alkoholats bezeichnet, p bedeutet den Prozentgehalt an gelöster Substanz.

3. Die Salzlösungen (Natracetessigester).

Eine jede der frisch bereiteten Natriumäthylatlösungen wurde nach geschehener Titrierung und Feststellung der physikalischen Konstanten

[1]) J. W. Brühl, Lieb. Ann. **203,** 27 (1880).
[2]) Diese Zeitschr. **50,** 10 (1904).

Tabelle 1a. Acetessigester und Äthylalkohol.

Nr.		Temperatur t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
				H_α	D	H_β	H_γ
1.	Acetessigäthylester. Sdp. 73·8°. $B = 11·5$ mm	16·60	1·0320	1·41851	1·42092	1·42660	1·43155
2.	Äthylalkohol	18·35	0·7917	1·36062	1·36242	1·36662	1·37011

Tabelle 1b. Acetessigester und Äthylalkohol.

Nr.	Formel	Mol.-Gewicht P	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{d} = N$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = M$			Molrefraktion berech. $= M$		
			N_α	N_D	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	$CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$	130·10	0·2444	0·2457	0·0067	31·80	31·96	0·87	31·53	31·77	0·78
2.	C_2H_5OH	46·06	0·2792	0·2804	0·0066	12·86	12·92	0·30	12·85	12·83	0·31

Tabelle 2a. Natriumäthylatlösungen.

Nr.		Gelöste Substanz in % p	Dichte d_4^t	Temperatur t^0	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
					H_α	D	H_β	H_γ
1.	Natriumäthylatlösung	4·3225	0·8142	17·25	1·36769	1·36964	1·37398	1·37757
		6·9367	0·8294	13·90	1·37282	1·37483	1·37929	1·38301
		8·2502	0·8324	17·60	1·37311	1·37504	1·37958	1·38332
		12·680	0·8518	16·95	1·37874	1·38074	1·38544	1·38922

Tabelle 2b. Natriumäthylatlösungen.

Nr.	Formel	Mol.-Gewicht P	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			Gelöstes Alkoholat $\frac{100N-(100-p)N_,}{p} = N_{,,}$			$N_{,,}.P = M$		
			N_α	N_D	N_γ	$N_{,,\alpha}$	$N_{,,D}$	$N_{,,\gamma}-N_{,,\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	C_2H_5ONa	68·10	0·27624	0·27756	0·28288	0·2110	0·2138	0·0078	14·37	14·56	0·53
			0·27457	0·27589	0·28125	0·2126	0·2148	0·0079	14·48	14·63	0·54
			0·27377	0·27504	0·28044	0·2135	0·2150	0·0076	14·54	14·64	0·52
			0·27113	0·27240	0·27780	0·2156	0·2170	0·0073	14·68	14·78	0·50

Tabelle 3a. Natriumsalz des Acetessigesters.

Nr.		Gelöste Substanz in % p	Dichte d_4^t	Temperatur t^0	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
					H_α	D	H_β	H_γ
1.	Natriumsalzlösung des Acetessigesters	8·800	0·8219	18·05	1·37133	1·37341	1·37850	1·38283
		13·54	0·8407	15·40	1·37825	1·38048	1·38601	1·39080
		15·70	0·8468	17·00	1·38034	1·38272	1·38843	1·39334
		22·56	0·8704	18·30	1·38829	1·39088	1·39720	1·40288

Tabelle 3b. Natriumsalz des Acetessigesters.

Nr.	Formel	Mol.-Gewicht P	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			Gelöstes Salz $\frac{100N-(100-p)N_,}{p} = N_{,,}$			$N_{,,}.P = M$		
			N_α	N_D	N_γ	$N_{,,\alpha}$	$N_{,,D}$	$N_{,,\gamma}-N_{,,\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	$C_6H_9O_3Na$	152·14	0·27608	0·27747	0·28370	0·2439	0·2467	0·0183	37·11	37·54	2·78
			0·27440	0·27584	0·28248	0·2439	0·2465	0·0175	37·10	37·49	2·68
			0·27377	0·27529	0·28206	0·2447	0·2476	0·0175	37·23	37·67	2·65
			0·27129	0·27289	0·28029	0·2442	0·2469	0·0173	37·15	37·56	2·63

Tabelle 4. Spezifische und Molrefraktion des Acetessigesters berechnet aus den Lösungen seines Natriumsalzes.

Nr.		Mol.-Gewicht P	Gelöster Ester in % p	$\frac{100N-(100-p)N_,}{p} = N_{,,}$				$N_{,,}.P = M$			
				$N_{,,\alpha}$	$N_{,,D}$	$N_{,,\gamma}$	$N_{,,\gamma}-N_{,,\alpha}$	M_α	M_D	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	Acetessigester, gelöst in äthylalkoholischem Natriumäthylat	130·10	7·53	0·2741	0·2765	0·2939	0·0198	35·66	35·97	38·23	2·57
			11·58	0·2731	0·2754	0·2918	0·0187	35·53	35·83	37·97	2·44
			13·42	0·2738	0·2769	0·2926	0·0188	35·62	36·03	38·06	2·44
			19·29	0·2720	0·2749	0·2907	0·0187	35·38	35·77	37·83	2·45
2.	Acetessigester, homogen			0·2444	0·2457	0·2511	0·0067	31·80	31·96	32·67	0·87

mit der genau berechneten, äquivalenten Gewichtsmenge reinen Acetessigesters vermischt und unmittelbar nach erfolgtem Temperaturausgleich durchgemessen.

Hier bedeutet natürlich N das Refraktionsvermögen der Salzlösung, $N_{,}$ wieder das des Alkohols und $N_{,,}$ dasjenige des gelösten Salzes.

Die Dichte und die Brechungsindizes der Salzlösungen nehmen, wie dies allgemein der Fall ist, mit wachsender Konzentration zu, dagegen nimmt das Brechungsvermögen N der Lösungen ab. Die Ursache dieser letztern Erscheinung beruht, ähnlich wie dies bei dem kampfocarbonsauren Äthyl und Amyl konstatiert worden war[1]), darauf, dass der Acetessigester ein weit geringeres Brechungsvermögen besitzt als der Äthylalkohol oder Natriumäthylatlösungen, wie aus den vorstehenden Tabellen zu ersehen ist.

Das spezifische Refraktionsvermögen $N_{,,}$ des gelösten Salzes zeigt sich von der Konzentration nur wenig abhängig, doch ist mittels der empfindlichern Dispersionskonstanten $N_{,,\gamma} - N_{,,\alpha}$ immerhin ein, wenn auch schwacher, so doch sicherer Einfluss des Lösungsmittels erkennbar. Die nämlichen Beziehungen ergibt natürlich die Molrefraktion M, resp. Moldispersion $M_\gamma - M_\alpha$.

II. Bestimmung der Konstitution des Natracetessigesters (Estersalzes) durch Ermittlung der spektrochemischen Funktionen des Salzradikals.

Aus den spezifischen Refraktionen N der Salzlösungen (Tabelle 3b, linke Abteilung, Seite 4) und den spezifischen Refraktionen der zur Salzbildung benutzten Natriumalkoholatlösungen (Tabelle 2b, links, Seite 3), welche Konstanten wir aber hier mit $N_{,}$ bezeichnen, berechnen wir, da auch die Konzentrationen p des gelösten Acetessigesters bekannt sind, die spezifischen Refraktionen $N_{,,}$ dieser zweiten Komponenten der Lösung, nämlich eben die des **gelösten** Esters, nach der Mischungsregel von Biot und Arago. Hieraus ergeben sich dann auch die spezifischen Dispersionen $N_{,,\gamma} - N_{,,\alpha}$ und die entsprechenden Molwerte M, resp. $M_\gamma - M_\alpha$ des in äthylalkoholischem Natriumäthylat gelösten Esters.

Aus der vorstehenden Tabelle 4, welche diese Konstanten des gelösten Esters enthält, ist der wenn auch schwache Einfluss des Lösungsmittels doch unverkennbar und deutlicher als vorher bei den Salzlösungen ersichtlich. Bei sämtlichen Konstanten ist eine Tendenz zur Abnahme mit wachsender Konzentration zu bemerken; das schwache

[1]) J. W. Brühl und H. Schröder, loc. cit. 14.

Ansteigen vom zweiten zum dritten Gliede, welche im Verdünnungsgrade nur sehr wenig voneinander abweichen, dürfte vielleicht Versuchsfehlern zuzuschreiben sein.

Vergleicht man nun diese Konstanten des gelösten Acetessigesters mit den am Fusse der Tabelle verzeichneten des homogenen Esters, so ergibt sich in allen Fällen eine sehr grosse Differenz zugunsten des gelösten Esters, welche hinsichtlich der Dispersion geradezu enorm genannt werden kann. Denn die Dispersionskonstanten $N_{,,\gamma}-N_{,,\alpha}$ oder auch $M_\gamma-M_\alpha$ sind bei dem gelösten Ester fast dreimal so gross als bei dem homogenen, ungelösten. Schon hieraus ergibt sich mit aller Bestimmtheit, dass der Acetessigester bei der Salzbildung total umgewandelt — enolisiert — worden ist, und dass er also im ungelösten Zustande, wenn überhaupt, höchstens Spuren dieser Enolform enthalten haben könnte, somit praktisch aus der reinen Ketoform bestand.

In der folgenden kleinen Tabelle 5 sind die Differenzen zwischen den Molrefraktionen, resp. Moldispersionen des gelösten und des homogenen Esters zusammengestellt, welche, wie leicht ersichtlich, auch die Unterschiede der Funktionen des salzbildenden und des den freien Ester bildenden Radikals darstellen.

Tabelle 5.

Differenzen zwischen der Molrefraktion, resp. Moldispersion des in äthylalkoholischem Natriumäthylat gelösten und des ungelösten Acetessigesters.

	$M_{\text{Acetessigester, gelöst}}$ (Salzradikal)	— $M_{\text{Acetessigester, homogen}}$ (Esterradikal)		
	H_α	D	H_γ	$H_\gamma-H_\alpha$
	3·86	4·01	5·56	1·70
	3·73	3·87	5·30	1·57
	3·82	4·07	5·39	1·57
	3·58	3·81	5·16	1·58
Mittel:	**3·75**	**3·94**	**5·35**	**1·60**

Diese grossen und insbesondere hinsichtlich der Dispersion kolossalen Inkremente des Radikals beim Übergang des freien Acetessigesters in sein Natriumsalz stimmen wieder überein mit den bei den Estern der Kampfocarbonsäure[1]) und in analogen Fällen[2]) gemachten Erfahrungen: dass nämlich die Umwandlung nicht konjugierter Doppelbindungen

$$O{=}C{-}C{-}C{=}O \quad \text{in konjugierte} \quad O{=}C{-}C{=}C{-}O{-}$$

[1]) J. W. Brühl und H. Schröder, loc. cit. 18.

[2]) J. W. Brühl, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899); Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 31 (1900).

ein ausserordentliches Anwachsen des optischen Effektes zur Folge hat. Denn auch hier findet diese Art des Bindungswechsels statt, wie aus dem Bildungsschema:

$$\begin{array}{l} CH_3.C:O \\ \quad \dot{} \\ \quad CH_2.C:O(OC_2H_5) \end{array} \xrightarrow{NaOC_2H_5} \begin{array}{l} CH_3.C.O.Na \\ \quad \ddot{} \\ \quad CH.C:O(OC_2H_5) \end{array} + HOC_2H_5$$

ersichtlich ist.

III. Bestimmung der Konstitution des Natracetessigesters durch die spektrochemische Differentialmethode.

Wie in der vorigen Abhandlung[1]) entwickelt worden ist, geht die Neutralisationsgleichung:

$$HR + C_2H_5ONa = NaR + C_2H_5OH \qquad \text{(I)}$$

durch Anwendung der Mischungsregel von Biot und Arago über in die optische Funktionsgleichung:

$$(M)NaR - (M)HR = (M)C_2H_5ONa - (M)C_2H_5OH, \qquad \text{(Ia)}$$

wo (M) die Molrefraktion, resp. -dispersion, R die Radikale der Säure und des Salzes bedeuten.

Wird die linke Seite der Gleichung (Ia) mit D, die rechte mit Δ bezeichnet, so ist:

$$D = \Delta$$

für den Fall, dass R in der Säure und in dem Salze identisch, d. h. von gleicher chemischer Konstitution sind.

Dagegen wird:

$$D \gtrless \Delta,$$

wenn die chemische Konstitution des Säureradikals (R), und daher auch die optische Funktion desselben, nicht übereinstimmt mit der Konstitution und Funktion des Salzradikals (R').

Beim Übergang einer Ketoform in eine Enolform wächst die optische Funktion, und daher müsste, falls der (hier als „Pseudosäure" fungierende) Acetessigester durch Salzbildung enolisiert wird:

$$(M)NaR' - (M)HR > (M)C_2H_5ONa - (M)C_2H_5OH \qquad \text{(Ic)}$$

oder:

$$D > \Delta$$

werden.

Die Werte Δ für Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung sind schon anlässlich unserer vorhergegangenen Arbeit bestimmt worden; da sie aber, wie bei dieser Gelegenheit entdeckt wurde, von der Konzen-

---

[1]) Loc. cit. 7 u. 27.

tration merklich abhängig sind, und wir bei den vorliegenden Versuchen etwas andere Konzentrationen angewandt haben, so wurden die hier benutzten Δ-Werte nicht durch Interpolation berechnet, sondern unsern jetzigen Beobachtungen direkt entnommen.

Tabelle 6.

D-Werte					*Δ*-Werte				
$M_{\text{Natracetessigester}} - M_{\text{Acetessigester, homogen}}$					$M_{\text{Natriumäthylat}} - M_{\text{Äthylalkohol}}$				
	H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$		H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
$C_6H_9O_3Na$	5·31	5·58	7·22	1·91	C_2H_5ONa	1·51	1·64	1·74	0·23
gelöst in	5·30	5·53	7·11	1·81	gelöst in	1·62	1·71	1·86	0·24
Äthylalkohol	5·43	5·71	7·21	1·78	Äthylalkohol	1·68	1·72	1·90	0·22
	5·35	5·60	7·11	1·76		1·82	1·86	2·02	0·20
Mittel:	**5·35**	**5·60**	**7·16**	**1·81**	Mittel:	**1·66**	**1·73**	**1·88**	**0·22**

In der Tabelle 6 sind die Werte D für Natracetessigester in den vier verschieden konzentrierten äthylalkoholischen Lösungen, und die Δ für Natriumäthylat, in den vier entsprechenden Lösungen, zusammengestellt.

Man sieht sofort, dass in allen Fällen die D-Werte viel grösser sind als die Δ-Werte, hinsichtlich der Molrefraktion drei- bis viermal und in bezug auf die Moldispersion sogar etwa achtmal grösser. Hieraus ergibt sich also in Übereinstimmung mit den Resultaten des vorstehenden Kapitels II, dass die optischen Funktionen des Salzradikals R' (des Natracetessigesters) von viel höherer Grössenordnung sind als die Funktionen des Esterradikals R (des freien Acetessigesters), und dass demnach bei dem Vorgang der Salzbildung eine Änderung der chemischen Konstitution des Esterradikals, und zwar eine Enolisierung stattgefunden hat.

IV. Die optischen Funktionen des Natriums in den Estersalzen und in den Alkoholaten.

In unserer ersten Abhandlung haben wir ausser den beiden im vorstehenden benutzten Methoden zur Untersuchung der Salzbildung noch ein anderes Verfahren angegeben. Dasselbe besteht darin, dass man die optischen Funktionen des Salzmetalls ermittelt und mit denjenigen des Alkoholatmetalls vergleicht. Im Falle analoger Konstitution, also Bindung des Metalls an den Sauerstoff, müssten die optischen Funktionen des Metalls in dem Salze und in dem Alkoholate übereinstimmen, wodurch die Enolform des Salzes bestätigt sein würde.

Die Funktionen des Salzmetalls würden sich ergeben, indem man von denen des Salzes diejenigen des zugehörigen Radikals abzieht. Hier-

bei ist aber zu beachten, dass diese letztern aus besondern Beobachtungen an andern Salzen der betreffenden Pseudosäure abgeleitet werden müssen, z. B. an solchen des Kalium- oder eines ähnlichen Salzes des Acetessigesters, falls die Funktionen des Natriums in dem Natracetessigester ermittelt werden sollen. Mit dem hier bei dem Acetessigester vorliegenden Beobachtungsmateriale lässt sich also diese Methode nicht durchführen, da eben nur eine Art von Salz, nämlich das Natriumsalz allein untersucht worden ist.

Diesem Umstande ist bei unserer vorhergehenden Publikation über die Natriumsalze der Kampfocarbonsäureester nicht Rechnung getragen worden, und wir benutzen die Gelegenheit, um dieses Versehen zu berichtigen. Wir haben dort (Seite 21) die Funktionen des Natriums berechnet aus den beiden Gleichungen:

$$(M) NaR' - [(M) HR' - (r) H = (r) Na \qquad (4)$$

$$(M) Na O C_n H_{2n+1} - [(M) H O C_n H_{2n+1} - (r) H] = (r) Na. \qquad (5)$$

Hierbei ist aber unberücksichtigt geblieben, dass die Werte der Säure HR' in Gleichung (4) nicht unabhängig bestimmt, sondern aus derselben Lösung wie die Werte des Salzes NaR' abgeleitet wurden, und dass unter diesen Umständen in dem gelösten Salze und in der als Bestandteil dieser nämlichen Lösung betrachteten Säure das Radikal R' identisch sein muss, gleichgültig, ob das Salz enolförmig oder ketoförmig ist, und welche Konstitution es überhaupt hat. Dann wird aber auch die Gleichung (4) und (5) notwendig identisch, und die Gleichheit der Natriumfunktionen im Salze und im Alkoholate bildet unter diesen Umständen nicht, wie irrtümlich angenommen worden ist, ein Kennzeichen der Enolform des betreffenden Salzes.

Übrigens darf man mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit annehmen, dass Lösungen der Kalium- oder ähnlicher Salze der Kampfocarbonsäureester praktisch identische optische Funktionen für den gelösten Bestandteil HR' (den als Säure fungierenden Ester) liefern würden wie die Lösungen der Natrium-Estersalze, so dass die am angeführten Orte besprochenen Beziehungen zwischen den Na-Alkoholaten und den Na-Esteraten in allem wesentlichen ungeändert bleiben würden.

Wir möchten hier noch hinzufügen, dass alle diese drei Methoden der Untersuchung von Salzbildungen in Lösungen, wie leicht ersichtlich, in einfachem algebraischen Zusammenhange stehen, so dass die Resultate der einen Methode mit den Ergebnissen der andern notwendig übereinstimmen müssen. Streng genommen gibt es also nur ein Verfahren, welches in der Anwendung der Mischungsregel von Biot und

Arago besteht und allemal darauf hinauskommt, festzustellen, ob die optischen Funktionen einer Lösung (Mischung) gleich sind der Summe der Funktionen der Bestandteile, oder ob ein Zuwachs, resp. eine Abnahme stattfindet. Die genannten drei Methoden sind also eigentlich nur verschiedene technische oder rechnerische Anwendungen der Prinzipien, welche zuerst von dem einen von uns schon vor einer Reihe von Jahren zur Untersuchung chemischer Konstitutionsänderungen und speziell tautomerer Umwandlungen in Lösungen aufgestellt und benutzt worden sind[1]. Ungeachtet ihrer algebraischen Gleichwertigkeit ist aber jede dieser drei Ausführungsformen der Grundsätze des Untersuchungsverfahrens nicht allein wegen der Kontrollierbarkeit der Resultate von Nutzen, sondern auch deshalb, weil in manchen Fällen die eine, in manchen die andere dieser drei Methoden oder Modifikationen unanwendbar werden kann. So ist die sogen. Differentialmethode lediglich auf Salzbildungen beschränkt und kann für Vorgänge, welche sich in neutralen Lösungsmitteln abspielen, nicht angewandt werden.

Wie in Kapitel III schon erwähnt worden ist, haben wir bei der vorliegenden Untersuchung die Natriumäthylatlösungen in vier Konzentrationen untersucht, welche allemal etwas grösser waren, als die vier in unserer vorhergehenden Arbeit angewandten Konzentrationen. In der folgenden Tabelle 7 sind die aus allen acht Beobachtungsreihen berechneten optischen Funktionen des Natriums zusammengestellt und die alten Bestimmungen von den neuen durch den Druck unterschieden.

Tabelle 7.

Natriumwerte aus Natriumäthylat, in alkoholischen Lösungen.

Gelöstes Natriumäthylat in %	$(r)Na = (M)NaOC_2H_5 - [(M)HOC_2H_5 - (r)H]$			
	H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
4·0236 alt	2·46	2·41	2·67	0·21
4·3225 neu	*2·61*	*2·69*	*2·88*	*0·27*
4·5660 alt	2·54	2·48	2·80	0·26
6·9367 neu	*2·72*	*2·76*	*3·00*	*0·28*
8·1372 alt	2·78	2·73	3·00	0·22
8·2502 neu	*2·78*	*2·77*	*3·04*	*0·26*
10·805 alt	2·83	2·83	3·07	0·25
12·680 neu	*2·92*	*2·91*	*3·16*	*0·24*

[1] J. W. Brühl, Studien über Tautomerie, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 119 (1894); Spektrochemische Untersuchungen der α- und β-Mesityloxydoxalsäureester und der α- und β-Formylphenylessigester, Lieb. Ann. **291**, 137 u. 217 (1896); Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange, Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899); Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 31 (1900).

Betrachtet man zunächst jede der beiden Serien für sich, so ergibt sich, dass bei der neuen ganz so wie bei der alten die *Na*-Funktionen mit wachsender Konzentration ausnahmslos zunehmen. Die frühern Ergebnisse in bezug auf die Abhängigkeit der optischen Werte des Natriums in den gelösten Verbindungen desselben von dem Verdünnungsgrade werden also durch die neuen Beobachtungen vollkommen bestätigt.

Überblickt man aber alle diese nach ansteigender Konzentration geordneten acht Beobachtungsreihen zusammen, so zeigt sich namentlich zwischen der zweiten und dritten Horizontalkolumne eine Unstetigkeit, nämlich ein Abnehmen der Werte. Es unterliegt nun gar keinem Zweifel, dass diese Unstetigkeit lediglich Versuchsfehlern zuzuschreiben ist. Wahrscheinlich sind die Werte der zweiten Versuchsreihe, welche einer Konzentration angehören, die sich von den Konzentrationen bei der ersten und dritten Versuchsreihe nur sehr wenig unterscheidet, durch irgend einen unkontrollierbaren Umstand etwas zu hoch ausgefallen.

Die Zusammenstellung der gesamten acht Beobachtungsreihen gibt so einen Anhalt über das Maximum der unter Umständen möglichen Versuchsfehler; sie bestätigt aber zugleich die Tendenz zum Anwachsen der Natriumfunktionen mit steigender Konzentration der Lösungen. — Wie schon in der vorigen Abhandlung bemerkt wurde, bezieht sich dies Resultat nur auf die Refraktionswerte, da die Einflüsse der unvermeidlichen Versuchsfehler auf die hier äusserst kleinen Differenzwerte der Dispersion, wie aus obigem ganz deutlich zu ersehen ist, viel zu beträchtlich sind, um eine bestimmte Tendenz der Änderung mit Sicherheit nachweisen zu lassen.

V.
Enthalten Lösungen von Körpern des Typus des Acetessigesters in alkoholischen Natriumalkoholaten additive Verbindungen?

In der ersten Abhandlung haben wir gezeigt, dass die Kampfocarbonsäureester bei der Salzbildung in die enolförmigen Sauerstoffsalze tautomerisiert werden. Der nämliche Nachweis ist in der vorliegenden Untersuchung für den Acetessigester erbracht worden. Da die Kampfocarbonsäureester den *C*-Alkylacetessigestern entsprechen, so ist diese Art der Umlagerung allgemein, sowohl für die primären β-Ketonsäureester selbst, als auch für die sekundären, *C*-monalkylierten Derivate derselben gültig:

$$\begin{matrix} H-\dot{C}H.CO_2R \\ CH_3-C:O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H-C.CO_2R \\ \ddot{} \\ CH_3-C.O.Na \end{matrix}$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - CH:CO_2R \\ \quad\;\;\; \cdot \\ CH_3 - C:O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_2H_5 - C.CO_2R \\ \quad\;\;\; \cdot\cdot \\ CH_3 - C.O.Na \end{array}$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH.CO_2R \\ \;\cdot \\ C:O \end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C.CO_2R \\ \;\cdot\cdot \\ C.O.Na \end{array}\right. .$$

Bisher war über die Konstitution solcher Salze nichts bestimmtes bekannt. Während man früher diesen Körpern meist die Ketoform zuschrieb, neigte man in den letzten Jahren mehr und mehr zur Annahme der Enolform. Aber mit vollem Rechte wird in den Lehrbüchern, z. B. noch in der jüngsten Auflage von Richter-Anschütz (1903, S. 442) diese Frage offen gelassen und der Natracetessigester ausdrücklich als $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$ oder $CH_3.C(ONa){=}CH.CO_2C_2H_5$ formuliert. Denn in der Tat konnte zwischen diesen entgegengesetzten Auffassungen bis jetzt nicht experimentell entschieden werden.

Wie wenig geklärt die Ansichten auf diesem Gebiete bis auf den heutigen Tag noch sind, geht aus einer soeben erschienenen Untersuchung von R. Willstätter und R. Pummerer hervor[1]). In dieser interessanten Arbeit werden unter anderm Verbindungen des Pyrons mit Alkoholaten im Molverhältnis 1 : 1 nachgewiesen, welchen die Konstitution:

$$O\left\langle\begin{array}{l} CH:CH \\ CH:CH \end{array}\right\rangle C\left\langle\begin{array}{l} ONa \\ OC_2H_5 \end{array}\right.$$

zugeschrieben wird. Die Autoren sprechen infolge dessen (Seite 3743) die Vermutung aus, „dass die nämlichen Additionen auch bei Ketonen allgemeiner auftreten, und dass sich auch bei der Salzbildung der Verbindungen vom Typus des Acetessigesters mit Natriumäthylat die Bildung von Additionsprodukten der Formel:

$$\begin{array}{l} H_2C.CO_2R \\ R.C{<}\begin{array}{l} ONa \\ OC_2H_5 \end{array} \end{array}$$

konstatieren lassen wird.“

In der Tat würde eine solche Auffassung der Salzbildung in alkoholischen Lösungen mit den rein chemischen, synthetischen Erfahrungen durchaus vereinbar sein. Denn es ist ohne weiteres ersichtlich, dass alle Umsetzungen des in Alkohol gelösten Natracetessigesters sich mit dieser Formel ebenso gut ausdrücken lassen, als mit den bisher üblichen, um 1 Mol C_2H_5OH ärmern Formeln.

Indessen ist diese Anschauung von der Salzbildung bei Körpern des Natracetessigestertypus, wie sich leicht zeigen lässt, unhaltbar. Dieser

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3740 (1904).

Nachweis ist eigentlich schon in unserer Untersuchung über die Salzbildungen bei den Kampfocarbonsäureestern enthalten, obwohl er sich nirgends ausdrücklich ausgesprochen findet. Es darf hierbei zugegeben werden, dass es für den Fernerstehenden allerdings nicht ganz leicht sein mag, diesen Nachweis in unserer Arbeit zu erkennen. Aus diesem Grunde, und da der Gegenstand für die organische Chemie von wichtigen Folgen und allgemeiner Bedeutung ist, wollen wir den betreffenden Nachweis hier im einzelnen erbringen.

Ob in Lösungen eines Esters RH in alkoholischem Natrium das Salz RNa oder ein solches $RH + C_2H_5ONa = RC_2H_6ONa$ enthalten ist, wissen wir zunächst nicht. Aber mittels der optischen Funktionen der Bestandteile: des Esters und der Alkoholatlösung, und der Funktionen des Reaktionsproduktes: der Salzlösung, lässt sich diese Frage direkt entscheiden. Gesetzt den Fall, es läge eine einfache Addition, ohne irgend welche Konstitutionsänderung vor, so müsste sich dies aus dem Refraktions- (resp. Dispersions-)vermögen:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = N \text{ (resp. } N_\gamma - N_\alpha)$$

unmittelbar ergeben, ohne jegliche Kenntnis des Molgewichtes der gelösten Bestandteile oder des gelösten Reaktionsproduktes. Nach der Mischungsregel von Biot und Arago wäre nämlich, wenn N die spezifische Refraktion (d. h. das Brechungsvermögen der Gewichtseinheit in der Volumeneinheit) der Salzlösung, also der Lösung des Additionsproduktes, bedeutet, $N_,$ die spezifische Refraktion der Alkoholatlösung, $N_{,,}$ die des Esters und $p_{,}$ resp. $100 - p_, = p_{,,}$ die Prozentgehalte an Alkoholatlösung und an Ester bezeichnen:

$$100\,N = p_, N_, + p_{,,} N_{,,}.$$

Führt man diese Rechnungen an unsern Beobachtungen bei den drei Kampfocarbonsäureestern, welche in je vier verschieden konzentrierten Natriumalkoholatlösungen aufgelöst wurden, aus, so zeigt sich, dass bei keiner einzigen dieser zwölf Lösungen die geforderte Relation zutrifft. In allen Fällen ausnahmslos ist vielmehr:

$$100\,N > p_, N_, + p_{,,} N_{,,},$$

und zwar wird der Überschuss von $100\,N$ um so grösser, je höher der Salzgehalt der Lösungen ist.

Ganz genau das nämliche ergibt sich auch aus den hier mitgeteilten vier Beobachtungsreihen an den Lösungen von Acetessigester in äthylalkoholischem Natriumäthylat.

Hieraus folgt schon definitiv die Unhaltbarkeit der Annahme von

einfachen Additionsprodukten in den Lösungen von Kampfocarbonsäureestern oder von Acetessigester in alkoholischen Natriumalkoholaten.

Um so weniger ist aber diese Annahme zulässig, wenn man bedenkt, dass bei der angenommenen Reaktion:

$$\begin{matrix} R.CH.CO_2R \\ \dot{} \\ R.C:O \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} R.CH.CO_2R \\ \dot{} \\ R.C\!<\!\begin{matrix} ONa \\ OC_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

eine sogenannte Doppelbindung ($C:O$) gelöst und durch einfache Bindungen ersetzt würde. Denn in solchen Fällen nimmt bekanntlich die optische Funktion ausnahmslos ab. Die sämtlichen hier und in der ersten Abhandlung untersuchten 16 Salzlösungen sollten also sogar ein **kleineres** Refraktions- (resp. Dispersions-)vermögen ergeben als die Summe der flüssigen Komponenten:

$$100N < p_{,}N_{,} + p_{,,}N_{,,},$$

während bei allen diesen 16 Salzlösungen tatsächlich:

$$100N > p_{,}N_{,} + p_{,,}N_{,,}$$

gefunden wird.

Dass dies letztere der Fall ist, lässt sich aber leicht, und zwar nur so erklären, dass in der Salzlösung kein einfaches Additionsprodukt enthalten ist, sondern ein Umsetzungsprodukt von enolartigem Charakter, also von höhern optischen Funktionen — wie in den voranstehenden Kapiteln erörtert wurde.

Anstatt die Funktionen der Lösungen zu vergleichen, also die der Salzlösung mit der Summe der Funktionen der Natriumalkoholatlösung und des Acetessigesters, können auch die Funktionen des gelösten reinen Salzes mit der Summe der Funktionen des gelösten reinen Natriumalkoholats und des Acetessigesters verglichen werden. Geschieht dies bezüglich **molarer** Gewichtsmengen dieser **reinen, gelösten Körper,** so ergibt sich ein besonders anschauliches Bild der obwaltenden Verhältnisse, und wir wollen daher diese Betrachtungsweise hier zur zahlenmässigen Demonstration benutzen.

Bezeichnen wir das Molgewicht des Natriumäthylats mit $P_{,}$, das des Acetessigesters mit $P_{,,}$ und das des Salzes mit P, so ist also nach dem Gesetz von Biot und Arago, falls ein Additionsprodukt, ohne Konstitutionsänderung der Bestandteile, gebildet wird, die Molrefraktion $(M) = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{P}{d}$ des Salzes ausdrückbar durch die Summe:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{P}{d} = NP = N_{,}P_{,} + N_{,,}P_{,,}.$$

In der folgenden Tabelle 8 sind diese auf die Beobachtungen bei Bildung des Natracetessigesters bezüglichen Rechnungen zusammengestellt, bei welchen somit:

$$P_{,} + P_{,,} = P$$

oder der Reaktionsvorgang:

$$C_2H_5ONa + C_6H_{10}O_3 = C_8H_{15}O_4Na$$

angenommen wird.

Tabelle 8.

Nr.	Art und Menge des gelösten Körpers	Formel	Molfunktionen $(M) = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$				
			H_α	D	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$	
I.	Acetessigester, 1 Mol, homogen	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	32·67	0·87	}
	Natriumäthylat, 1 Mol, in 4·32 %-äthylalk. Lös.	C_2H_5ONa	14·37	14·56	14·90	0·53	}
	Reaktionsprodukt, 1 Mol, gelöst in Äthylalkohol	$C_8H_{15}O_4Na$	46·17	46·52	47·57	1·40	Summe
		„	48·34	48·90	51·97	3·63	Beobachtg.
II.	Acetessigester, 1 Mol, homogen	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	32·67	0·87	}
	Natriumäthylat, 1 Mol, in 6·94 %-äthylalk. Lös.	C_2H_5ONa	14·48	14·63	15·02	0·54	}
	Reaktionsprodukt, 1 Mol, gelöst in Äthylalkohol	$C_8H_{15}O_4Na$	46·28	46·59	47·69	1·41	Summe
		„	48·33	48·85	51·82	3·49	Beobachtg.
III.	Acetessigester, 1 Mol, homogen	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	32·67	0·87	}
	Natriumäthylat, 1 Mol, in 8·25 %-äthylalk. Lös.	C_2H_5ONa	14·54	14·64	15·06	0·52	}
	Reaktionsprodukt, 1 Mol, gelöst in Äthylalkohol	$C_8H_{15}O_4Na$	46·34	46·60	47·73	1·39	Summe
		„	48·50	49·08	51·96	3·46	Beobachtg.
IV.	Acetessigester, 1 Mol, homogen	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	32·67	0·87	}
	Natriumäthylat, 1 Mol, in 12·68 %-äthylalk. Lös.	C_2H_5ONa	14·68	14·78	15·18	0·50	}
	Reaktionsprodukt, 1 Mol, gelöst in Äthylalkohol	$C_8H_{15}O_4Na$	46·48	46·74	47·85	1·37	Summe
		„	48·40	48·94	51·82	3·42	Beobachtg.

Die Tabelle erfordert nur wenige Erläuterungen. Wir haben wieder vier Serien von Versuchen, entsprechend den vier angewandten, verschieden konzentrierten Natriumäthylatlösungen und Salzlösungen. In

der mit I. bezeichneten Serie gibt also die oberste Horizontalreihe das Refraktions-, resp. Dispersionsvermögen von 1 Mol homogenem Acetessigester, die zweite enthält die Werte von 1 Mol Natriumäthylat, abgeleitet aus der hier benutzten 4·32 %igen Lösung in Äthylalkohol. Die Konstanten $(M) = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$ dieser zwei Horizontalreihen sind also die schon in den vorangehenden Tabellen 1b und 2b (Seite 3) angeführten. Die dritte Reihe gibt die Summe dieser beiden Funktionen an und bezieht sich sonach auf das hypothetische, ohne Konstitutionsänderung gebildete und in Äthylalkohol gelöste Additionsprodukt $C_8H_{15}O_4Na$. Die vierte Horizontalreihe endlich enthält die tatsächlich beobachtete Molrefraktion, resp. Moldispersion des gelösten Salzes, aus der entsprechenden, also hier bei I. aus der verdünntesten Lösung ermittelt. Die hierzu benutzten Werte $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = N$ sind die schon in Tabelle 3b rechts (Seite 4) verzeichneten, und zwar sind sie multipliziert mit dem Molgewicht P des hypothetischen Körpers $C_8H_{15}O_4Na = 198·2$. In ganz analoger Weise sind die Serien II. bis IV. eingerichtet.

Da die optischen Funktionen des Natriumäthylats und auch die des Salzes von der Konzentration der Lösungen, aus welchen diese Werte ermittelt wurden, nicht unabhängig sind, so ergeben sich für die vier „Summen" und auch für die vier „Beobachtungen" nicht ganz konstante, sondern etwas variable Werte. Man sieht aber auf den ersten Blick, dass diese durch den Einfluss der Konzentration hervorgebrachten Änderungen verschwindend klein sind gegenüber den in allen Fällen vorliegenden, sehr grossen Unterschieden zwischen den summierten Molfunktionen der Komponenten des Salzes und den tatsächlich für das Salz der angenommenen additiven Zusammensetzung beobachteten Werten. Namentlich ist wieder bei der sensitivsten Funktion, der Moldispersion für $H_\gamma - H_\alpha$, die Abweichung enorm, denn die beobachteten Werte sind in allen Fällen ungefähr $2\frac{1}{2}$ mal so gross als die summierten.

Da nun, wie vorher schon erwähnt, die Molfunktionen einer additiven Verbindung der Konstitution $R.CH.CO_2R$ nicht einmal die Summe der Molfunktionen des Acetessigesters und des Natriumäthylats erreichen könnten, sondern notwendig **kleiner** sein müssten[1], während tatsächlich und ausnahmslos sehr viel **grössere**

$$R.\dot{C}<\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}$$

[1] Die optischen Zahlenwerte dieser hypothetischen, gesättigten Additionsprodukte lassen sich, da jetzt auch die Atomfunktionen des Natriums bekannt sind,

Werte gefunden werden, so ergibt sich hieraus mit voller Gewissheit, dass eben ein solches Additionsprodukt in Wirklichkeit gar nicht existiert.

Schlusswort.

Auf den vorstehenden Blättern haben wir die Bildung des Natracetessigesters zunächst unter der Voraussetzung untersucht, dass die Reaktion auch in alkoholischen Lösungen keine additive, sondern eine auf Wahlverwandtschaften beruhende substitutive ist, nämlich:

$$C_6H_{10}O_3 + C_2H_5ONa = C_6H_9O_3Na + C_2H_5OH,$$

und wir haben unter der genannten Voraussetzung diese Salzbildung als einen Enolisationsvorgang erklärt.

Durch die analytische Bestimmung der Zusammensetzung $C_6H_9O_3Na$ für den festen Natracetessigester ist aber jene Voraussetzung für alkoholische Lösungen freilich noch nicht erwiesen, und ebenso wenig durch die Tatsache, dass die dem Acetessigester entsprechenden Kampfocarbonsäureester auch in Benzol, Äther, Ligroin etc. lösliche Natriumestersalze liefern, welche die Elemente von Alkohol nicht enthalten, da sie eben aus den Lösungen der reinen Ester in Benzol usw. mittels metallischem Natrium darstellbar sind. Denn es wäre, wie schon erwähnt, sehr möglich, dass die hypothetischen, um die Elemente von 1 Mol Alkohol reichern Additionsprodukte das nämliche chemische Verhalten zeigen würden wie die festen oder in Benzol usw. gelösten, alkoholfreien Substitutionsprodukte. Die Nichtexistenz solcher Additionsverbindungen ist aber durch die optischen Eigenschaften direkt bewiesen worden, und so fand denn die erste Annahme, dass auch in alkoholischen Lösungen dem Natracetessigester die Zusammensetzung $C_6H_9O_3Na$ und nicht $C_8H_{15}O_4Na = C_6H_{10}O_3, C_2H_5ONa$ zukomme, mit allen ihren Konsequenzen eine experimentelle Bestätigung.

Auch für die Natriumesterate der Kampfocarbonsäure in alkoholischen Lösungen gilt alles hier für den Natracetessigester Gezeigte. Denn es lässt sich ganz in der nämlichen Weise auch für die Natriumverbindungen der Methyl-, Äthyl- und Amylester der Kampfocarbonsäure, gelöst in Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol, die Nichtexistenz von Additionsprodukten $RH.C_nH_{2n+1}ONa$ zahlenmässig nachweisen. Doch verzichten wir hier auf die Vorführung des weitläufigen Zahlenmaterials, welches sich nach der vorstehenden Anleitung und mit den

---

genau berechnen, doch unterlassen wir es, da diese Zahlen kein weiteres Interesse haben.

in unserer ersten Abhandlung enthaltenen Beobachtungsdaten leicht zusammenstellen lässt.

Durch die in dieser und in der ersten Abhandlung mitgeteilten Untersuchungen ist demnach der Vorgang der Salzbildung in Lösungen bei Körpern vom Typus des Acetessigesters und seiner sekundären *C*-Alkylderivate vollständig festgestellt, und es ist gezeigt worden, dass in allen Fällen eine momentane und totale Enolisierung dieser als Pseudosäuren fungierenden, tautomerisierbaren Körper stattfindet. Damit ist eine Jahrzehnte alte Streitfrage, welche in ungezählten Arbeiten hervorragender Chemiker behandelt worden ist, zu einer entgültigen Entscheidung gebracht worden.

Heidelberg, im November 1904.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Wirkungen der Enzyme, der Toxine und Antitoxine und der Agglutinine.

I. Kritik der Arbeiten von Barendrecht, Visser und Herzog.

II. Vorläufige theoretische Betrachtungen über die Wirkung der Enzyme.

Von

Victor Henri.

Einleitung.

Ich habe in den letzten vier Jahren, teilweise allein, teilweise mit meinen Mitarbeitern Larguier des Bancels, André Mayer, Lalou, Stodel, Mlle Philoche, Mme Girard-Mangin, Nicloux und Terroine, eine ganze Anzahl Arbeiten über die Wirkung verschiedener Enzyme, über Kolloide und über Agglutinine unternommen, deren Zweck eine möglichst vollständige Bearbeitung des ganzen Gebietes der Enzymwirkungen vom Standpunkte der physikalischen Chemie war. Obgleich alle diese Arbeiten noch nicht ganz beendet sind, ist es mir schon jetzt möglich eine zusammenfassende Darstellung dieses ganzen Gebietes zu unternehmen.

Der Plan, nach welchem diese Untersuchungen sich jetzt darstellen lassen, ist folgender: Es ist wohl bekannt, dass alle Enzym-, Toxin- und Agglutininwirkungen Reaktionen sind, in denen kolloidale Stoffe als Bestandteile hervortreten; entweder bewirken diese Kolloide Reaktionen in den Lösungen kristalloider Stoffe, oder sie wirken auf andere Kolloide ein, wie es z. B. bei den Toxinen und Agglutininen der Fall ist. Wir müssen also zunächst die allgemeinen Eigenschaften der Kolloide untersuchen, und zwar ganz besonders diejenigen, welche in direkter Beziehung zu den Enzymwirkungen stehen. Es sind dies hauptsächlich die Wirkungen kristalloider Stoffe auf Kolloide (Präzipitationen, Auflösungen, Adsorptionen), die gegenseitigen Einwirkungen mehrerer Kolloide aufeinander (Bildung der Komplexe, Stabilisations- und Präzipitationserscheinungen) und die Untersuchungen der Kolloide, als

Katalysatoren für gewisse Reaktionen. Bei der Bearbeitung dieser Fragen haben wir ganz besonders untersucht, inwiefern die Gesetze der chemischen Statik und Kinetik auf diese Erscheinungen anwendbar sind, welche von diesen Vorgängen reversibel, und welche irreversibel sind; wir hatten insbesondere uns zu fragen, ob das Massenwirkungsgesetz, das Verteilungsgesetz und die Phasenregel bei den verschiedenen Wirkungen der Kolloide auf Kristalloide oder andere Kolloide anwendbar sind.

Eine solche Untersuchung ist unbedingt nötig, bevor man zu einer theoretischen Bearbeitung der Wirkungen der Enzyme, Toxine und Agglutinine treten darf. Es erscheinen daher die Arbeiten von Arrhenius und Madsen über Toxine und Antitoxine und von Arrhenius über Agglutinine als theoretisch nicht genügend begründet, denn in diesen Arbeiten wird die vollständige Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes und des Verteilungssatzes auf die betreffenden Kolloide angenommen. Wir besitzen aber eine ganze Anzahl Tatsachen, welche uns zeigen, dass z. B. für die Agglutinine ein Teil des Agglutinins mit den Bakterien irreversibel verbunden ist; ebenso dürfen wir annehmen, dass gewisse Vorgänge bei der Wirkung der Toxine und Antitoxine auf Blutkörperchen irreversibel sind; man muss also zunächst die Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für diese Wirkungen beweisen.

Nach dieser Bearbeitung der Statik und Kinetik kolloidaler Lösungen können wir eine systematische Darstellung der Enzym-, Toxin- und Agglutininwirkungen unternehmen. Diese Darstellung wird also in drei Teile zerfallen:

1. Enzymwirkungen. Es sind dies experimentelle Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Wirkung von Invertin auf Rohrzucker, von Emulsin auf Salicin und Amygdalin, von Maltase auf Maltose, von Amylase auf Stärke und Glykogen, von Trypsin auf Gelatine und Kaseïn und endlich von Lipaseïdin (Ferment von Nicloux) auf Öl. Ausser diesen Reaktionen, in denen ein gegebenes Ferment auf einen Körper in der Lösung wirkt, werde ich auch über Versuche berichten, in denen ein Ferment auf mehrere Körper gleichzeitig einwirkt, z. B. Emulsin auf ein Gemisch von Salicin und Amygdalin, oder zwei Fermente aufeinanderfolgende Reaktionen bewirken, z. B. Amylase und Maltose auf Stärke, oder endlich zwei Fermente zwei verschiedene Körper hydrolysieren, bei denen aber gleiche Reaktionsprodukte erscheinen, z. B. Wirkung eines Gemisches von Invertin und Maltase auf

Rohrzucker und Maltose, oder von Emulsin + Maltase auf Salicin + Maltose usw.

Die theoretische Bearbeitung dieser verschiedenen Enzymwirkungen führt zu der Frage, ob die kolloidale Natur der Enzyme für deren Wirkungsart von prinzipieller Wichtigkeit ist; es muss daher untersucht werden, wie diese Reaktionen aufzufassen sind, wenn man das Medium als heterogen (also zweiphasig) annimmt. Die Diskussion dieser Frage führt zu einer ganzen Anzahl Experimente über die Wirkung verschiedener Elektrolyte und Kolloide auf diese Enzymreaktionen. Neben diesen Versuchen habe ich gemeinschaftlich mit Nicloux eine Enzymreaktion in einem vollständig heterogenen System untersucht, es ist die Verseifungsgeschwindigkeit des Öls; die Verseifung wird durch ein dem Rizinussamen entzogenes Enzym, das „Lipaseïdin", bewirkt, wenn das Öl in angesäuertem Wasser emulgiert ist. Dieses Enzym ist vollständig in der Ölphase enthalten, von den Reaktionsprodukten (Ölsäure und Glycerin) bleibt das eine in der Ölphase, und das andere wandert in die Wasserphase heraus, so dass man es hier mit einem ganz interessanten Problem einer Reaktion im heterogenen System zu tun hat, dessen theoretische Bearbeitung ich weiter geben werde.

2. Wirkungen der Kinasen, Sensibilisatrizen, Toxine und Antitoxine. Wir sind jetzt im Besitze einer umfangreichen Literatur über diese verschiedenen Wirkungen, und es fragt sich, ob wir nicht eine Bearbeitung dieses Gebietes vom Standpunkte der physikalischen Chemie unternehmen können. Ich habe daher eine ganze Anzahl experimenteller Untersuchungen in dieser Richtung gemacht, über deren Resultate weiter berichtet wird.

3. Wirkungen der Agglutinine und der Präzipitine. Über diese Wirkungen habe ich ebenfalls eine Reihe verschiedener experimenteller Untersuchungen unternommen, und zwar hauptsächlich mit einfachern Fällen, wo quantitative Bestimmungen möglich sind. Die theoretische Bearbeitung dieser Wirkungen schliesst sich direkt den verschiedenen Wirkungen der Kolloide an, und man kann aus den Eigenschaften der Kolloide viele Schlüsse ziehen, die ihre Anwendung für Agglutinine und Präzipitine sofort finden.

Entsprechend diesen drei Hauptfragen wird diese Arbeit in drei Teile zerfallen, und zwar: 1. Die Enzymwirkungen, 2. Wirkungen der Kinasen, Sensibilisatrizen, Toxine und Antitoxine und 3. Agglutinine und Präzipitine. Die Darstellung wird in jedem dieser Teile zunächst eine Besprechung der Tatsachen und Theorien, welche von andern Autoren gebracht worden sind, dann eine Beschreibung der experimentellen Re-

sultate und endlich eine theoretische Bearbeitung derselben bringen. Dieser theoretischen Bearbeitung wird im ersten Teile eine zusammenfassende Diskussion der allgemeinen Eigenschaften der Kolloide vorausgeschickt werden.

I. Kritik der Arbeiten von Barendrecht, Visser und Herzog.

Es sind fast gleichzeitig drei Arbeiten über die Wirkungen der Enzyme erschienen, die alle drei neue Theorien über diese Wirkungen bringen. Ich werde zuerst eine kritische Besprechung dieser Arbeiten geben.

1. Untersuchungen von Barendrecht[1]). Der Verfasser sucht durch eine neue Theorie die Wirkung der Enzyme zu erklären und das mathematische Gesetz, nach dem sie erfolgt, zu geben. Nach dieser Theorie bewirkt ein Enzym eine Spaltung eines Körpers, indem es gewisse Strahlen aussendet, welche zersetzend auf die umgebenden Molekeln wirken und mehr oder weniger von dem zersetzten Körper und dessen Spaltungsprodukten absorbiert werden. Diese Theorie führt den Verfasser zur Aufstellung der Geschwindigkeitsformel: Wenn a die Menge Rohrzucker im 100 ccm am Anfange, x diejenige nach t-Minuten und n „das Absorptionsvermögen von Invertzucker im Verhältnis zu dem von Rohrzucker" bezeichnen, so wird die Geschwindigkeit der Reaktion gleich:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{Kx}{x + n(a - x)}$$

daraus schliesst man, nachdem $\frac{a-x}{x} = y$ gesetzt wird:

$$K = \frac{a}{t}\left[(1-n)y + n \ln \frac{1}{1-y}\right] \qquad (1)$$

Der Verfasser findet nun, dass die Versuche von Brown sich sehr gut durch diese Formel (1) darstellen lassen, und zwar muss man für n den Wert $^1/_2$ setzen.

Es ist ganz interessant, zu bemerken, dass diese Formel des Verfassers identisch mit der Formel von Bodenstein für die Enzymwirkungen ist, und dass sogar für den Wert von n der Verfasser genau denselben Wert $^1/_2$ gefunden hat, den Bodenstein für die Wirkung des Invertins nach meinen Versuchen gegeben hat. Diese Formel von Bodenstein[2]) scheint dem Verfasser vollständig unbekannt zu sein.

Nach der Formel von Bodenstein hat man als Geschwindigkeitsgleichung:

---

[1]) Enzymwirkung. I. Diese Zeitschr. **49**, 456—482 (1904).

[2]) V. Henri, Lois generales de l'action des diastases. Paris, Hermann 1903.

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{K_2 \cdot (a-x)}{m(a-x)+nx},$$

wo x die invertierte Menge Rohrzucker bedeutet; daraus schliesst man:

$$K_2 = \frac{a}{t}\left[(m-n)\frac{x}{a} + n \ln \frac{a}{a-x}\right]$$

oder:

$$K_2 = \frac{a}{t}\left[(m-n)y + n \ln \frac{1}{1-y}\right] \tag{2}$$

Es ist, wie man sieht, genau dieselbe Formel wie (1). Es ist also die Formel von Barendrecht, welche die Wirkung der Enzyme darstellen soll, nichts anders als die Formel von Bodenstein. Diese Formel lässt sich sehr gut für die Invertinwirkungen und die Emulsinwirkungen in mittlerer Konzentration des Rohrzuckers und des Salicins anwenden. Für Invertin ist, wie auch Barendrecht es ganz richtig wiederfindet, $m = 2$, $n = 1$ oder wenn man $m = 1$ setzt, so ist $n = 1/2$; für Emulsin habe ich gefunden, dass der Wert $m = 1$, $n = 2$ am besten passt, also gerade ein Beispiel des Falles, wo $n > 1$ ist, für welchen uns der Verfasser eine neue Untersuchung verspricht.

Dass diese Formel sehr gut für die Fälle passt, in denen das Invertin einer Mischung von Rohrzucker und Invertzucker hinzugesetzt wird, ist ja aus den Berechnungen von Bodenstein über meine Versuche wohl bekannt. Ebenso ist der Einfluss der Rohrzuckerkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Wirkung des Invertins jetzt wohl allgemein bekannt, so dass der Verfasser nur eine neue Bestätigung dieser Tatsachen uns wiedergibt.

Nun gehe ich zum zweiten Teile der Arbeit über. Hier finden wir einen theoretischen Fehler. Der Verfasser sagt zunächst, dass es möglich ist, den Vorgang der Inversion des Rohrzuckers durch Invertin als aus zwei aufeinander folgenden Vorgängen bestehend aufzufassen, nämlich

Rohrzucker → α-Glukose + Lävulose → β-Glukose + Lävulose.

Der erste dieser Vorgänge wird nun als reversibel betrachtet, und bei einer schnellen Reaktion nimmt der Verfasser an, dass das Gleichgewicht zwischen Rohrzucker und α-Glukose + Lävulose sehr schnell erreicht wird (S. 471), also ehe die α-Glukose sich in beträchtlichem Masse in die β-Form umgesetzt hat. „Von diesem Punkte ab wird doch die Entstehung neuer α-Glukose durch Inversion bestimmt durch die Umsetzungsgeschwindigkeit der im ganzen anwesenden α-Glukose in β-Glukose. Diese Geschwindigkeit ist proportional der Konzentration der α-Glukose. Wird diese Konzentration immer auf gleicher

Höhe gehalten durch neue Abscheidung von α-Glukose aus Rohrzucker, so wird die ebengenannte Geschwindigkeit konstant sein" (S. 471). Die von mir unterstrichene Zeile ist nun selbstverständlich unrichtig. Wenn es sich um ein Gleichgewicht Rohrzucker $\rightleftarrows$ α-Glukose + Lävulose handelt, so wird ja mit abnehmender Quantität des Rohrzuckers auch die Menge der α-Glukose abnehmen und gar nicht konstant bleiben, wie es der Verfasser sagt. Also ist die Schlussfolgerung, dass die Geschwindigkeitskurve von einem Punkte an eine gerade Linie sein wird (S. 471), theoretisch falsch. Bei sorgfältigen Experimenten mit Invertin und Maltase habe ich auch solche „Knickpunkte" und geradlinige Kurventeile nie gefunden. Da nun der Verfasser auf die Lage des Gleichgewichtes aus der Bestimmung des Punktes der Kurve, wo diese eine gerade Linie zu sein anfängt, schliesst, so kann man wohl den Wert dieser quantitativen Resultate bezweifeln.

Was nun endlich die Hypothese des Verfassers selbst betrifft, so erscheint sie nun als ganz willkürlich, und sie steht mit keiner einzigen Tatsache im Zusammenhange[1]; eine solche Hypothesenaufstellung widerspricht also dem allgemeinen Zwecke der wissenschaftlichen Forschung, nämlich Theorien aufzubauen, welche möglichst viele verschiedene Tatsachen in Zusammenhang bringen und dadurch eine möglichst grosse Ökonomie des Denkens verschaffen.

2. Untersuchungen von Visser[2]. Visser hat eine theoretische und experimentelle Untersuchung über die Wirkung des Invertins und des Emulsins gegeben, in welcher diese beiden Reaktionen als unvollständige angenommen werden, so dass die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit als die Differenz zweier entgegengesetzter Reaktionen aufgefasst wird. So ist z. B. die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertin als die Differenz zweier Reaktionen aufgefasst, nämlich

1. Rohrzucker → Glukose + Lävulose

und 2. Glukose + Lävulose → Rohrzucker.

Wenn man mit K_1 und K_2 die Geschwindigkeitskonstanten dieser

[1]) Die Bemerkung des Verfassers über die physiologischen n-Strahlungen von Charpentier, Lambert und Meyer ist bis jetzt noch keine Stütze für seine Hypothese, da ja sogar in den einfachsten Fällen die Existenz der n-Strahlen bis jetzt noch gar nicht bewiesen worden ist, gerade im Gegenteil wird sie jetzt fast allgemein bezweifelt.

[2]) Visser, Reactie-snelheid en Scheikundig evenwicht in homogene systemen en de toepassing daarvan op Enzymwirkungen (Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht in homogenen Systemen und deren Anwendung auf Enzymwirkungen). Akademische Preisschrift Groningen 1904, 104 S.

beiden Einzelreaktionen bezeichnet, so ist im Moment t die Gesamtgeschwindigkeit gleich:

$$-\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2 . x^2. \qquad (1)$$

Aus dieser Gleichung berechnet der Verfasser eine Konstante γ, deren Ausdruck ziemlich kompliziert ist.

Nun fragt es sich, ob man durch diese Gleichung die Wirkungen des Invertins und des Emulsins darstellen kann. Eine einfache Überlegung zeigt, dass diese Formel nicht passen kann. Wenn nämlich die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertin nicht vollständig ist, so entspricht ja die Gleichgewichtslage einer Umsetzung von 99 % Rohrzucker, wie ja auch der Verfasser selbst es annimmt. Es folgt daraus, dass die Konstante K_2 sehr klein im Vergleich zu K_1 ist; also ist die Geschwindigkeit:

$$-\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2 x^2$$

sehr wenig von der folgenden $-\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)$ verschieden. Da nun, wie ich gezeigt habe, diese letztere Formel die Wirkung des Invertins auf Rohrzucker nicht darstellt, so ist es selbstverständlich, dass auch die Formel (1) für diese Reaktion nicht passen kann. Der Wert von γ muss also ebenso wenig konstant bleiben, wie es auch der Wert K_1 nicht ist.

Die Versuche des Verfassers bestätigen vollständig diesen Schluss.

Nun sucht der Verfasser eine Formel, welche die Wirkung der Enzyme darstellen könnte. Er nimmt an, dass die Aktivität des Invertins von der Konzentration des Rohrzuckers und von derjenigen des Invertzuckers abhängt, und diese Beziehung stellt er durch eine rein empirische Formel dar; er setzt nämlich die Intensität des Ferments J gleich dem Ausdruck:

$$J = \frac{K_3}{4a^2 + 2a(a-x) + (a-x)^2},$$

ebenso ist die Intensität des Emulsins rein empirisch durch die Formel

$$J = \frac{K_3}{4a^2 - 2a(a-x) - (a-x)^2}$$

dargestellt.

Daraus folgt als Geschwindigkeitsgleichung für das Invertin:

$$-\frac{dx}{dt} = [k_1(a-x) - K_2 x^2] \cdot \frac{K_3}{4a^2 + 2a(a-x) + (a-x)^2}.$$

Die Konstanten, welche durch Integration erhalten werden, sind sehr kompliziert. Der Verfasser berechnet für mehrere Versuchsreihen die

Werte von K_2K_3 und von K_1K_3. Die Berechnung dieser Werte fordert die Kenntnis der Gleichgewichtslage von Rohrzucker $\rightleftarrows$ Glukose + Lävulove oder Salicin $\rightleftarrows$ Glukose + Saligenin. Wenn wir mit a_∞ die Rohrzuckerkonzentration im Gleichgewichtszustande bezeichnen, so muss sich $K_1 a_\infty - K_2(a - a_\infty)^2 = 0$ ergeben, oder wenn wir $\frac{K_2}{K_1}$ durch K ersetzen: $a_\infty = K(a - a_\infty)^2$, wo K eine Konstante darstellt, die von a unabhängig ist.

Nun gibt der Verfasser (S. 65—67) die Werte von a_∞ für drei Rohrzuckerkonzentrationen an; wenn man aus diesen Werten die Konstante K berechnet, so findet man folgende Zahlen:

für $a = 0.5$ ist $a_\infty = 0.0052$ also $K = 0.021$
„ $a = 0.25$ „ $a_\infty = 0.0027$ „ $K = 0.043$
„ $a = 0.125$ „ $a_\infty = 0.0012$ „ $K = 0.083$.

Also sind die drei Werte von K gar nicht konstant. Wenn man daher die Hypothese des Verfassers annimmt, so muss man schliessen, dass die von ihm angegebenen Werte von a_∞ nicht richtig sind. Da nun die Berechnungen der Konstante K_2K_3 von diesen Werten direkt abhängen, so sind alle Berechnungen der Tabellen 18 bis 21 falsch.

Da die Umsetzung des Rohrzuckers durch Invertin fast vollständig ist, so kann man die Formel etwas vereinfachen, indem man K_2 gleich Null setzt. Man bekommt:

$$-\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)\cdot\frac{K_3}{4a^2 + 2a(a-x) + (a-x)^2};$$

daraus erhält man durch Integration:

$$2K_1K_3 . t = (6a - x) . x + 8a^2 \ln \frac{a}{a-x}.$$

Nun berechnet der Verfasser die Werte von K_1K_3 für mehrere eigene Versuchsreihen und auch für meine Versuche. Er findet, dass die Werte von K_1K_3 mit der Konzentration des Rohrzuckers sich ändern; z. B. (S. 86 u. 87) sehen wir, dass für:

$a = 1$ $K_1K_3 = 0.0168$
$a = 0.5$ $K_1K_3 = 0.0022$
$a = 0.3$ $K_1K_3 = 0.00122$
$a = 0.2$ $K_1K_3 = 0.00084$
$a = 0.1$ $K_1K_3 = 0.00035$ ist.

Man sieht also, dass die Formel von Visser nicht ausreicht; es kommt dies daher, dass die empirische Formel $I = \frac{K_3}{4a^2 + 2a(a-x) + (a-x)^2}$

den Experimenten nicht entspricht; ich glaube also noch immer behaupten zu können, dass die Intensität des Ferments im Moment t in genügender Weise entweder durch die Formel von Bodenstein:

$$I = \frac{K}{m(a-x)+nx},$$

oder durch die meinige:

$$I = \frac{K}{1+m(a-x)+nx}$$

dargestellt werden kann. Diese beiden Formeln haben ausser dem Vorteile der Einfachheit noch denjenigen, dass sie theoretisch abgeleitet worden sind.

3. Untersuchungen von Herzog. In einer jüngst erschienenen Arbeit: „Über die Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen" (Zeitschr. f. physiolog. Chemie **41.** 1904, S. 416—424) hat der Verfasser einen Versuch gemacht, diese Reaktionen auf die Gesetze der Kinetik heterogener Systeme zurückzuführen. Dass man es bei den Enzymen mit heterogenen Systemen zu tun hat, ist ja von vielen Autoren, besonders von Bredig, früher hervorgehoben worden. Nun sucht der Verfasser die Theorie von Nernst[1]) auf die Enzymreaktionen zu übertragen. Nach dieser Theorie besteht eine Reaktion im heterogenen Medium aus zwei Prozessen: der chemischen Reaktion, welche im Innern einer Phase stattfindet, und der Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede an den Grenzen der Phasen durch Diffusion. Wenn man den ersten Vorgang als sehr schnell verlaufend auffasst, so bleibt nur die Diffusionsgeschwindigkeit übrig, welche bestimmend für die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Mathematisch lässt sich diese Theorie von Nernst durch folgende Formel ausdrücken:

$$\frac{S.D}{\delta} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

in der S die Grenzoberfläche zwischen den beiden Phasen, also die Gesamtoberfläche des Kolloids, D die Diffusionsgeschwindigkeit, δ die Dicke der Diffusionsschicht bedeuten.

Nun sucht Herzog diese Formel für die Wirkung des Invertins und des Emulsins anzuwenden. Er nimmt implizite an, dass S und δ unveränderlich bleiben, dass aber die Diffusionsgeschwindigkeit D mit der Konzentration sich ändert, und zwar steht sie im Zusammenhange mit der innern Reibung der Lösung. Wenn man also mit η die innere

[1]) Diese Zeitschr. **47,** 52 (1904).

Reibung bezeichnet, so kann man:

$$K = \left(\frac{1}{\eta}\right)^m \tag{1}$$

setzen, wo m eine gewisse Konstante ist.

Die innere Reibung wird durch die Gleichung:

$$\eta = R + Aa + Ba^2 + Ca^3 \tag{2}$$

dargestellt. „Führen wir diesen Wert für η in (1) ein, wobei $R = 0$ gesetzt werden kann, so folgt":

$$K = \left(\frac{1}{Aa + Ba^2 + Ca^3}\right)^m.$$

Die Berechnung ergibt $m = {}^1/_2$. Für das Invertin ist $A = 8 \cdot 10^{-7}$, $B = 0$, $C = 10^{-7}$, und für die Hydrolyse des Salicins durch Emulsin $A = 9 \cdot 10^{-5}$, $B = 0$, $C = 2 \cdot 10^{-5}$.

Mit diesen Werten der Konstanten lassen sich die Versuche gut berechnen.

Diese Auseinandersetzung gibt aber in mehrern Punkten Anlass zum Kritisieren, nämlich:

1. Man begreift gar nicht, wieso im Ausdruck (2) die Konstante R gleich Null gesetzt werden kann. Wenn η die innere Reibung der Lösung darstellt, so muss ja für $a = 0$ η gleich Eins sein. Wahrscheinlich will der Verfasser mit η die Differenz der innern Reibung der Lösung und derjenigen des Wassers darstellen; dann ist die innere Reibung der Lösung gleich $1 + \eta$.

2. Wenn man nun mit Hilfe der Werte von A, B und C die innere Reibung der Rohrzucker- und Salicinlösungen berechnet, so findet man Werte, die viel zu klein sind. So berechnet man z. B. für eine $^1/_{10}$-norm. Lösung Rohrzucker, die also 3·42 g Rohrzucker in 100 ccm enthält, $a = 1$ und $1 + \eta = 1{\cdot}0000009$; in der That ist aber die innere Reibung einer solchen Lösung gleich 1·01. Die Werte der Konstanten A, B, C entsprechen also gar nicht den experimentellen Angaben.

3. Die Diffusionsgeschwindigkeit muss nach der Hypothese von Herzog proportional dem Ausdrucke $\sqrt{\frac{1}{Aa + Ca^3}}$ sein. Diese Hypothese widerspricht dem Diffusionsgesetze von Fick.

Wenn wir z. B. das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten für die Konzentrationen $a = 1$ und $a = 2$ (in $^1/_{10}$-norm. ausgedrückt) berechnen, indem wir die Werte von A und C für Rohrzucker ersetzen, so finden wir, dass dieses Verhältnis gleich 1·6 ist; man weiss aber, dass in diesem Falle das Ficksche Gesetz sehr gut anwendbar ist, dass also in Wirklichkeit dieses Verhältnis gleich 2 ist.

4. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Enzyme durch die Variation der innern Reibung erklärt werden könnte, so müsste man durch Hinzusetzen anderer Zuckerarten oder von Glycerin ebenso die Geschwindigkeit beeinflussen, wie durch Konzentrationsänderung an Rohrzucker. Dies ist aber in der Tat gar nicht der Fall.

5. Die Theorie von Herzog fordert, dass auch in andern heterogenen Reaktionen die Konzentration denselben Einfluss haben muss, wie bei den enzymatischen Reaktionen; man weiss aber recht gut, dass dies auch nicht der Fall ist.

Auf Grund aller dieser Ausstellungen glaube ich behaupten zu können, dass man die Theorie von Herzog nicht als der Wirklichkeit entsprechend annehmen kann. Es soll aber daraus nicht geschlossen werden, dass ein Zurückführen enzymatischer Reaktionen auf die Gesetze der Kinetik heterogener Systeme nicht möglich ist; ich bin im Gegenteil gerade der Meinung, dass der Versuch von Herzog auf einem andern Wege weitergeführt werden muss. Diesen Versuch werde ich nun in den folgenden Abhandlungen vollständig auseinandersetzen, indem ich auch gleichzeitig eine ganze Reihe neuer Versuchsresultate zur Begründung geben werde. Hier werde ich aber schon jetzt ganz kurz den Standpunkt skizzieren, auf dem eine allgemeine Theorie der Enzymwirkungen und auch die Wirkungen der Toxine und Antitoxine und der Agglutinine aufgebaut werden kann.

II. Vorläufige theoretische Betrachtungen über die Wirkung der Enzyme.

Die Kolloide, mit denen man es bei den Enzymen, Toxinen, Antitoxinen und Agglutininen zu tun hat, gehören zu den sogenannten „beständigen" (stabilen) Kolloiden, d. h. es sind Kolloide, die nur durch grössere Mengen der Salze ausgefällt werden, die die Fähigkeit haben, „unbeständige" Kolloide, z. B. Gold, Platin, Silber usw. zu „stabilisieren", also gegen die fällende Wirkung der Elektrolyte zu schützen. Die Untersuchung der Eigenschaften dieser beständigen Kolloide führt uns zu der Annahme, dass es zweiphasige Systeme sind, in denen die kolloidale Phase, welche aus ultramikroskopischen Teilchen besteht, sehr reich an Wasser ist.

Wenn nun irgend ein löslicher Körper in eine solche kolloidale Lösung eingeführt wird, so verteilt er sich zwischen der wässerigen und der kolloidalen Phase. Es fragt sich nun, wie diese Verteilung stattfindet. Wir besitzen jetzt darüber eine ganze Reihe Untersuchungen, unter denen ich nur diejenigen von van Bemmelen und Jacques

Duclaux erwähne. Nach diesen Versuchen müssen wir annehmen, dass man bei der Verteilung eines Körpers zwischen dem Kolloid und der Lösung zwei Bestandteile unterscheiden muss: nämlich einen irreversiblen, „absorbierten" Teil und einen reversiblen. Eine grosse Menge Tatsachen aus der Färbetechnik und aus der Histologie kann zum Beweise dieser Unterscheidung herangezogen werden. Hier will ich darauf verzichten.

Nehmen wir also an, dass zu einem Liter einer kolloidalen Lösung eine gewisse Menge a eines löslichen Körpers hinzugefügt wird. Es sei V das Volumen der „Wasserphase" und v dasjenige der Kolloidphase (d. h. das Gesamtvolumen der kolloidalen Teilchen); dieses Volumen v ist viel geringer als V; ausserdem müssen wir annehmen, dass es von der Zusammensetzung der Lösung abhängt; es verändert sich, sobald wir eine gewisse Menge eines löslichen Körpers der Lösung hinzufügen; die Änderung des V ist relativ sehr gering. Diejenige von v kann dagegen bedeutend sein. Ich erwähne hierzu nur die Versuche von Hofmeister, Pauli, Pascheles und anderer über die Imbibitionserscheinungen von Gelatine, Eiweiss, Stärke usw. in verschiedenen Lösungen. Der hinzugefügte Körper verteilt sich nun zwischen den beiden Phasen; wenn wir mit α die Menge, die in die Kolloidphase eingedrungen ist, bezeichnen, so bleibt in der Wasserphase die Menge $a - \alpha$. Die Konzentration der Lösung ist also in der Wasserphase gleich $\frac{a-\alpha}{V} = c_1$, und in der Kolloidphase gleich $\frac{\alpha}{v} = c_2$; da nun $V + v = 1$ ist, so haben wir: $c_2 = \frac{\alpha}{1-V}$.

Wenn wir die im Kolloid befindliche Menge α betrachten, so bemerken wir, dass ein Teil davon irreversibel gebunden ist, ein anderer dagegen ist auf eine reversible Weise eingedrungen; in der Tat entfernen wir auf irgend eine Weise den gelösten Körper aus der Wasserphase, so wird nicht die gesamte Menge des im Kolloid enthaltenen Körpers auswandern, sondern nur ein gewisser Teil davon; es bleibt immer ein geringes Minimum, das auch nach sehr langer Zeitdauer nicht entfernt werden kann. (Man braucht z. B. nur die Adsorptionsversuche mit verschiedenen Farben, die Verbindungen des Eiweisskörpers mit den Salzen der Schwermetalle, die Versuche von Whitney und Ober, von J. Duclaux, van Bemmelen, Biltz und einer ganzen Reihe anderer Autoren, die Versuche über die Adsorption von Toxinen, Agglutininen usw. sich zu vergegenwärtigen, um Beispiele für das eben Gesagte zu finden.) Es sei nun β die Menge, welche auf reversible

Weise im Kolloid enthalten ist, dann ist $\alpha - \beta$ die irreversibel gebundene Menge. Die Konzentration der ersten ist also gleich:

$$c_3 = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\beta}{1 - V}.$$

Wir müssen bemerken, dass je nach den Körpern und nach dem Kolloid die Menge β mehr oder weniger von α verschieden sein wird.

Es erscheint jetzt als selbstverständlich, dass bei der Diskussion der Verteilung eines Körpers zwischen der Wasser- und Kolloidphase, man von einem Gleichgewichte nur zwischen den Konzentrationen c_1 und c_3 reden kann, nicht aber zwischen c_1 und c_2; wenn man also die Phasenregel und die Gesetze des chemischen Gleichgewichts anwenden will, so muss man es mit den Konzentrationen c_1 und c_3 tun. (Daraus folgt eine Kritik mehrerer Arbeiten, insbesondere der Arbeit von Galeotti[1]), der die Phasenregel auf die Verteilung der Salze der Schwermetalle zwischen Eiweiss und Wasser anzuwenden versucht. und dabei die Konzentrationen c_1 und c_2 verglichen hat; man erklärt auf diese Weise, wie es der Autor mit drei Bestandteilen ein bei gegebener Temperatur und Druck variables dreiphasiges System erhalten hat, was mit der Phasenregel ja im Widerspruch ist, obgleich der Verfasser dies gar nicht bemerkt.)

Wir werden sehen, dass man in gewissen Fällen, z. B. Toxin- und Antitoxinwirkungen, Agglutininwirkungen, Kinasewirkungen, einigen Enzymreaktionen (Pepsin, Trypsin, Lab usw.), die Werte von c_2 und c_3 als sehr verschieden voneinander annehmen muss, in andern Fällen dagegen, z. B. Wirkung von Invertin, Emulsin, Maltase usw., können wir c_3 gleich c_2 setzen; diese letzten Fälle erscheinen also jetzt als die theoretisch einfachern. Betrachten wir ganz kurz diese Fälle. Es sei eine gewisse Invertinlösung gegeben, zu der wir eine Menge a Rohrzucker hinzufügen. Die Reaktion findet nun an der Oberfläche und im Innern der kolloidalen Teilchen statt; worin der Mechanismus dieser Reaktion besteht, soll jetzt dahingestellt bleiben, wir wollen nur die Konzentrationsänderungen des Rohrzuckers betrachten. Wenn man die Verhältnisse der Konzentrationen c_2 zu c_1 für einen Körper betrachtet, der keine Reaktion hervorruft, so wissen wir nach allen bisher erschienenen Untersuchungen über die Adsorption, dass bei steigender Konzentration c_1 die adsorbierte Menge, also c_2, zwar wächst, aber langsamer als c_1, so dass von einer gewissen Konzentration an der Wert von c_2 sich fast gar nicht mehr ändert. Es lässt sich im allgemeinen

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1904.

ein gewisser Wert von ε finden, für den das Verhältnis $\frac{c_2^{\varepsilon}}{c_1} = K$ konstant ist. Der Wert von ε ist gewöhnlich grösser als 1.

Wenn also der Rohrzucker zwischen dem Kolloid und der Lösung unabhängig von der Inversion sich verteilen könnte, so hätten wir eine gewisse Verteilungskonstante $K = \frac{c_2^{\varepsilon}}{c_1}$, d. h.: Die Rohrzuckerkonzentration wächst im Kolloid bei geringen Mengen von Rohrzucker mit dieser Menge, bei grössern Werten von a dagegen ändert sie sich nicht mehr in merklicher Weise.

Stellt man diese Adsorptionskurve und die Kurve, welche den Einfluss der Rohrzuckerkonzentration auf die Inversionsgeschwindigkeit durch Invertin darstellt, nebeneinander, so sieht man, wie ähnlich diese beiden Kurven sind; es ist also selbstverständlich, dass man auf diese Weise das Gesetz der Wirkung des Invertins suchen muss.

Wir haben also drei Hauptbestandteile, in die sich eine Enzymwirkung einteilen lässt: 1. Das Verteilungsgesetz zwischen dem Kolloid und der Lösung; 2. die Geschwindigkeit, mit der sich diese Verteilung einstellt; 3. die Reaktionsgeschwindigkeit selbst. Dazu müssen wir noch hinzufügen den Einfluss anderer Körper (unter denen auch die Reaktionsprodukte stehen) auf diese drei Vorgänge.

Eine vollständige Theorie auf dieser Grundlage aufzubauen, wäre ja schon jetzt möglich, aber ich werde es nicht tun, denn es müssen zunächst eine ganze Reihe Versuche von diesem Standpunkte aus angestellt werden, die uns eine viel grössere Sicherheit für die Annahme dieser oder jener Hypothese geben werden. In diesen Versuchen habe ich die Einwirkung verschiedener löslicher Körper und Kolloide, die Einflüsse der Temperatur, der plötzlichen und allmählichen Konzentrationsänderungen usw. auf die Enzymreaktionen untersucht.

Für die Wirkungen der Toxine, Antitoxine und Agglutinine müssen wir hauptsächlich die Einwirkungen verschiedener Kolloide aufeinander näher untersuchen; wir werden sehen, dass man es hier mit einer ganzen Reihe verschiedener Vorgänge zu tun hat, von denen einige reversibel, andere irreversibel sind. Eine vollständige Untersuchung dieser Einwirkungen wird in einer spätern Abhandlung gegeben.

Paris, Sorbonne, Laboratoire de physiologie, Oktober 1904.

Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der Dampfspannungserniedrigung bei wässerigen Lösungen[1].

Von

A. Smits.

(Mit 1 Figur im Text.)

Blagden[2]) war es, der 1788 die Proportionalität zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und der Quantität des aufgelösten Stoffs fand. Unter den Stoffen, welche er untersuchte, befanden sich jedoch auch einige, welche Abweichungen zeigten, einerseits in dem Sinne, dass die Gefrierpunktserniedrigung schneller, und anderseits, dass sie langsamer zunahm als die Konzentration.

Rüdorff[3]), der, ohne die Arbeit von Blagden zu kennen, 1861 nochmals dasselbe fand, und de Coppet[4]), der zehn Jahre später, 1871, die Untersuchungen von Rüdorff fortsetzte, kamen beide zum Resultat, dass Abweichungen von der Regelmässigkeit, welche Blagden zuerst entdeckte, sowohl im einen als im andern Sinne sich zeigten.

Eine ungleich schnellere Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration wurde beobachtet u. a. bei $NaBr$, NaJ, $CaCl_2$, H_2SO_4 und auch bei $NaCl$, während bei den Nitraten von Na, NH_4, Ba, Ca, Sr, Pb, Ag und bei Na_2SO_4, Na_2CO_3, NH_4CNS das entgegengesetzte beobachtet wurde.

Zur Erklärung des Verlaufs, wie er bei $NaBr$ usw. beobachtet wurde, war schon von Rüdorff die Bildung von Hydraten angenommen worden. de Coppet setzte für die Abweichungen bei den Nitraten, welche grösstenteils anhydrisch sind, voraus, dass diese durch die Wirkung des Wassers oder durch die Temperaturerniedrigung auf eine gewisse, nicht näher umschriebene Weise modifiziert wurden.

---

[1]) Koninkl. Akad. v. Wetenschappen Amsterdam 27. Febr. 1904.

[2]) Wied. Ann. **39**, 1 (1890).

[3]) Pogg. Ann. **114**, 63 (1861); **116**, 55 (1862); **145**, 599 (1871).

[4]) Ann. Chim. Phys. (4) **23**, 366 (1871); **25**, 502 (1872); **26**, 98 (1872).

Resultate, analog mit denjenigen von Blagden, Rüdorff und de Coppet wurden 1887 von Tammann[1]) erhalten bei der Bestimmung der Dampfspannungserniedrigung. Tammann fand nämlich, dass bei den meisten Salzlösungen die Dampfspannungserniedrigung bei steigender Konzentration stärker zunahm als die Konzentration, während bei den Nitraten von *K, Na* und bei $KClO_3$ das umgekehrte Verhalten beobachtet wurde. Die darauffolgenden Untersuchungen von Bremer[2]), Helmholtz[3]), Walker[4]) und Dieterici[5]) führten alle zu demselben Resultat, wie es ihre Vorgänger gefunden hatten, nämlich zu dem, dass im allgemeinen die Dampfspannungserniedrigung schneller wächst als die Konzentration, und dass die Salze, welche hiervon eine Ausnahme machen, in der Hauptsache die anhydrischen Nitrate sind.

Die Gefrierpunktsbestimmungen von Salzlösungen kleinerer Konzentration, als diejenigen, welche früher untersucht worden waren, haben bis 1903 das Resultat geliefert, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bei steigender Konzentration abnimmt. Da diese Messungen fortgesetzt worden waren bis zur Konzentration von $\pm$ 1 g Mol. pro 1000 g H_2O, folgte hieraus, dass, wo von den frühern Beobachtern der umgekehrte Verlauf konstatiert worden war, ein Minimumwert in der molekularen Gefrierpunktserniedrigung existieren musste, aber bei einer Konzentration oberhalb derjenigen, bei welcher die Beobachter der spätern Zeit aufgehört hatten.

Im Jahre 1896 war ich aber bei den Dampfspannungsbestimmungen mit dem Mikromanometer zu dem Resultat gelangt, dass bei verdünnten Lösungen, d. h. bei Lösungen unter der Konzentration von 1 g Mol. pro 1000 g H_2O, die molekulare Dampfspannungserniedrigung mit der Konzentration zunahm. Dies wurde u. a. gefunden bei Lösungen von $NaCl$, KOH, H_2SO_4 und $CuSO_4$, während bei KNO_3-Lösungen der umgekehrte Verlauf beobachtet wurde. Dieses Resultat war daher ganz in Übereinstimmung mit demjenigen, welches meine Vorgänger bei konzentriertern Lösungen gefunden hatten, aber ganz im Widerspruch (ausgenommen bei KNO_3) mit den Resultaten der Gefrierpunktsbestimmungen.

Jetzt erhob sich die Frage: „Welche Resultate sind die richtigen?“ In der Siedepunktsbestimmung beabsichtigte ich, ein Mittel zu fin-

[1]) Wied. Ann. **24**, 523 (1885).
[2]) Rec. trav. chim. **6**, 122 (1887).
[3]) Wied. Ann. **27**, 568 (1886).
[4]) Diese Zeitschr. **2**, 602 (1888).
[5]) Wied. Ann. **42**, 513 (1893); **62**, 616 (1897). Lieb. Ann. **27**, 4 (1888).

den, diese Frage zu beantworten. Nachdem ich einige Verbesserungen in der Methode angebracht hatte und mich durch Gebrauch eines Manostaten vom Schwanken des atmosphärischen Druckes unabhängig gemacht hatte, fingen die Untersuchungen an, und das Resultat wurde April 1900 publiziert[1]).

Das Resultat war folgendes:

Die molekulare Siedepunktserhöhung nahm bei Lösungen von *NaCl* und *KCl* von der Konzentration $\pm$ 0·3 g Mol. pro 1000 g H_2O an nach höhern, sowohl wie nach niedrigern Konzentrationen zu, oder, mit andern Worten, die molekulare Siedepunktserhöhung zeigte einen Minimalwert, welcher bei $\pm$ 0·3 g Mol. lag. Bei den anhydrischen Nitraten von *K, Na, Ba, Ag* und *Pb* zeigte es sich aber, ganz im Anschluss an die Dampfspannungs- und Gefrierpunktsbestimmungen, dass die molekulare Siedepunktserhöhung bei steigender Konzentration fortwährend abnahm.

Die scheinbar am wenigsten genaue Methode deutete also auf einen Fehler in den Gefrierpunktsbestimmungen, wie in den frühern Dampfspannungsbestimmungen hin. Die erste Arbeit war nun darauf hingerichtet, durch einige Verbesserungen das Mikromanometer auf eine grössere Genauigkeit zu bringen und die Versuche zu wiederholen.

Eine neue Reihe von Versuchen gab 1901[2]) wirklich ein Resultat, das qualitativ ganz in Übereinstimmung war mit dem bei der Siedepunktsmethode erreichten. Bei *NaCl* sowohl wie bei H_2SO_4 zeigte sich ein Minimum in der molekularen Dampfspannungserniedrigung, welches bei $\pm$ 0·5 g Mol. lag. KNO_3-Lösungen zeigten wie vorher eine starke Abnahme von *i* bei Zunahme der Konzentration.

Kahlenberg[3]) fand in demselben Jahre bei Lösungen von *NaCl, KCl, KBr, KJ* und $MgCl_2$, dass die molekulare Siedepunktserhöhung für das erste und letzte Salz von der Konzentration $\pm$ 0·2 g Mol. bis $\pm$ 5 g Mol. fortwährend mit der Konzentration zunahm, indem bei *KCl, KBr* und *KJ* ein mehr oder weniger deutlich ausgesprochenes Minimum sich zeigte.

Es war Biltz[4]), der im Jahre 1902 meine Resultate mit Sicherheit bestätigte. Er fand ein Minimum in der molekularen Siedepunktserhöhung, nicht nur bei *KCl* und *NaCl*, sondern auch bei *RbCl* und

---

[1]) Koninkl. Akad. van Wetensch. 21. April 1900 und 30. März 1901. In dem selben Jahre (1900) fanden Jones, Chambers und Frazer auf kryoskopischem Wege Minima bei $MgCl_2$ hnd $BaCl_2$, bei 0·1—0·2 g-Mol.

[2]) Koninkl. Akad. van Wetensch. 28. Septbr. 1901.

[3]) Journ. Phys. Chem. **5**, 339 (1901).

[4]) Diese Zeitschr. **40**, 185 (1902).

LiCl. Seine Gefrierpunktsbestimmungen von Alkalichloriden zeigten nur für *LiCl* eine fortwährende Zunahme der molekularen Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration; ein Minimum konnte aber auf diesem Wege bei den Chloriden der Alkalimetalle nicht konstatiert werden; bei $LiNO_3$ und *LiBr* fand er ein unsicheres Minimum, indem bei den Chloriden der zweiwertigen Metalle im Anschluss an die Beobachtungen von Jones, Chambers und Frazer[1]) auf kryoskopischem Wege sehr deutliche Minima gezeigt werden konnten, welche in den meisten Fällen zwischen 0·1 und 0·2 g Mol. auftraten.

Die ersten, welche auf kryoskopischem Wege Minima in den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen bei den Chloriden der Alkalimetalle unter der Konzentration 1 g-Mol. fanden, waren Jones und Getman[2]), die in dem Jubelband für Ostwald ihre Resultate niedergelegt haben. Es ist wohl auffallend, dass diese Beobachter, mit dem gewöhnlichen Apparat Beckmanns arbeitend, genauere Resultate bekommen haben als Raoult mit seinem scheinbar idealen Apparat. Raoult fand ja bei *NaCl*-Lösungen bis zur Konzentration 1 g Mol. eine regelmässige Abnahme der molekularen Gefrierpunktserniedrigung bei Zunahme der Konzentration.

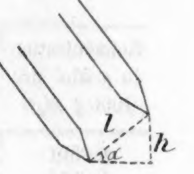
Nachdem ich auf diese Weise kurz angezeigt habe, was bei dem Studium der nicht verdünnten Lösungen die Siedepunkts-, Dampfspannungs- und Gefrierpunktsmethode an den Tag gebracht haben, folgen hier die Resultate der Bestimmungen der Dampfspannungserniedrigung von *NaCl*- und $NaNO_3$-Lösungen, ausgeführt mit dem Mikromanometer, wobei das Manometer Lord Rayleighs[3]) an die Stelle des Anilin—Wasser-Manometers trat. Zur grössern Sicherheit der Resultate kam es mir sehr erwünscht vor, einige Messungen mit einem andern Messapparat zu wiederholen, dessen Genauigkeit nicht zu viel von derjenigen meines Manometers abwich. Der Umstand, dass von Lord Rayleigh ein solches erfunden worden war, erschien mir darum als ein sehr willkommenes Ereignis; denn mit seinem Manometer war nach seiner Angabe eine Genauigkeit von $\pm$ 0·00045 mm *Hg* zu erreichen, während mein Manometer eine Genauigkeit von 0·00025 mm *Hg* aufwies.

Was die Beschreibung des Lord Rayleighschen Manometers und seiner Wirkungsweise betrifft, so verweise ich auf die Beschreibung in dieser Zeitschrift loc. cit.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900); **23**, 512 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **46**, 244 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **37**, 713 (1901).

Ist die Entfernung der gläsernen Spitzen l und der Drehungswinkel α, dann ist die Höhendifferenz der Quecksilberspiegel, wie die nebenstehende Figur zeigt, $h = l \sin \alpha$.



Nennen wir den mit dem Fernrohr beobachteten Ausschlag in mm a, und ist die Entfernung zwischen Skala und Spiegel b, so ist $\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{a}{b}$, wofür, falls α sehr klein, $\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{2b}$ geschrieben werden kann. Da weiter für kleine Winkel $\sin \alpha = \operatorname{tg} \alpha$, so können wir in diesem Falle schreiben:

$$h = l \operatorname{tg} \alpha = \frac{la}{2b}. \tag{1}$$

Sind die Winkel zu gross für diese Vernachlässigungen, so bekommen wir für h folgendes:

$$h = \frac{la}{2b}\left(1 - \frac{3}{2}\,\frac{a^2}{4b^2}\right). \tag{2}$$

Die Entfernung der gläsernen Spitze wurde mit einem Komparator bestimmt und betrug $24{\cdot}66\text{ mm} = l$. Die Entfernung zwischen Skala und Spiegel war $2735\text{ mm} = b$.

Es zeigte sich nun, dass, wenn der Ausschlag a kleiner war als 100 mm, die Formel (1) angewendet werden konnte, während bei grössern Ausschlägen Formel (2) sich als nötig erwies.

Die Genauigkeit, welche sich mit dem Lord Rayleighschen Manometer erreichen liess, betrug 0·1 mm der Skalenablesung oder 0·00045 mm *Hg*, während sie bei meinem Manometer, wie schon gesagt, 0·00025 mm *Hg* betrug.

Die mit dem Lord Rayleighschen Manometer erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1.
NaCl.

Konzentration in g-Mol pro 1000 g H_2O	$p_w - p_s$ in mm *Hg* von 0°	p_m [1]) in mm *Hg* von 0°	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w}\frac{N}{n} = \frac{p_m}{0{\cdot}08316}$ [2])
0·0441	0·00720	0·163	1·96
0·1073	0·01619	0·151	1·81
0·3823	0·05533	0·1447	1·740
0·6299	0·09125	0·1449	1·742
0·9887	0·14564	0·1473	1·771
2·0476	0·31017	0·1515	1·822
3·3524	0·53442	0·1594	1·917

[1]) p_m = molekulare Dampfspannungserniedrigung.

[2]) 0·08316 = theoretische molekulare Dampfspannungserniedrigung bei 0°.

Mit dem Anilin—Wasser-Manometer waren vorher die folgenden Resultate erhalten worden.

Tabelle 2.

NaCl.

Konzentration in g-Mol pro 1000 g H_2O	$p_w - p_s$ in mm *Hg* von 0°	p_m in mm *Hg* von 0°	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \frac{N}{n} = \frac{p_m}{0.08316}$
0·0591	0·00879	0·149	1·79
0·0643	0·00939	0·146	1·76
0·1077	0·01541	0·143	1·72
0·4527	0·06400	0·141	1·70
0·4976	0·06987	0·141	1·70
1·0808	0·15484	0·143	1·723
1·2521	0·18014	0·144	1·730
1·8228	0·26757	0·147	1·765
2·1927	0·33406	0·153	1·832
4·6362	0·78345	0·169	2·032

Man ersieht hieraus, dass die Tabellen 1 und 2 qualitativ sehr gut miteinander übereinstimmen; beide zeigen einen Minimalwert von i bei der Konzentration $\pm$ 0·5 g Mol. Dass in vielen Fällen ein Unterschied zwischen den absoluten Werten von i besteht, liegt wahrscheinlich in kleinen Fehlern des benutzten Temperaturkoeffizienten meines Manometers. In Zukunft ist darum zu empfehlen, das Manometer in einen Thermostaten zu stellen. (Bis heute befand sich das Manometer in einem gläsernen Gefäss, durch welches das Wasser der Wasserleitung strömte.) Wenn dadurch, dass das Manometer auf konstanter Temperatur erhalten wird, eine Korrektion unnötig wird, so wird die grössere Empfindlichkeit des Anilin—Wasser-Manometers noch besser hervortreten[1]).

Zur Vergleichung der Resultate der Dampfspannungsbestimmungen mit denen auf kryoskopischem Wege erhaltenen sind in der folgenden Tabelle die Ergebnisse von Raoult[2]), Jones und Getman und die meinigen für *NaCl*-Lösungen nebeneinander gestellt.

[1]) Batelli hat nach Kenntnisnahme meiner Publikation in den Archives Néerlandaises einige Messungen ausgeführt mit einem Manometer, das nur darin von dem meinigen verschieden war, dass es umgekehrt aufgestellt war, und an dasselbe noch zwei weitere Gefässe angeschmolzen waren, um statt mit Öl mit Quecksilber abschliessen zu können. Diese Änderung war, wie Prof. Cassuto, unter dessen Leitung Batelli gearbeitet zu haben scheint, mir schrieb, genügend, meinen Namen bei der Publikation in den Ann. Chim. Phys. **25**, 1902 ganz zu verschweigen, während jedoch das Wesentlichste — die Anwendung von Anilin und von einer verdünnten *NaOH*-, Na_2CO_3- oder Glaslösung, wodurch man erreicht, dass das Anilin in einen kleinen Kanal der wässerigen Lösung fliesst, und wodurch tatsächlich jene grosse Genauigkeit erreicht wird — auch von ihnen angewendet wurde.

[2]) Diese Zeitschr. **27**, 638 (1898).

Tabelle 3.

NaCl.

Konzentration	i_G *Raoult*	i_G *Jones* und *Getman*	i_D *Smits*
0·05	1·91	1·89	1·96
0·1	1·86	1·86	1·81
0·5	1·84	1·891	1·74
1·0	1·838	1·906	1·77
2·0		2·007	1·82
3·0		2·190	1·92

$i_G = i$ berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung,
$i_D = i$ berechnet aus der Dampfspannungserniedrigung.

Während also Raoult mit seiner scheinbar so genauen Methode kein Minimum des Faktors i fand, obgleich die Versuche bis zur Konzentration 1 g Mol. fortgesetzt wurden, geht aus den Experimenten von Jones und Getman ein stark ausgesprochenes Minimum bei der Konzentration von $\pm$ 0·1 g-Mol. hervor, während die Dampfspannungsbestimmungen ein Minimum bei $\pm$ 0·5 g-Mol. geben.

In einer frühern Abhandlung[1]) habe ich schon die Aufmerksamkeit darauf hingelenkt, dass nur im Falle, dass wir es mit äusserst verdünnten Lösungen zu tun haben, der Wert von i, aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet, mit dem aus der Dampfspannungserniedrigung berechneten übereinstimmen muss.

Bei der Berechnung von i aus der Gefrierpunktserniedrigung ist die Gleichung:

$$i_G = \Delta T \frac{S}{RT_0^2} \frac{N}{n} \tag{1}$$

angewendet worden, und bei der Berechnung von i aus der Dampfspannungserniedrigung wurde die Gleichung:

$$i_D = \frac{\Delta p}{p_0} \cdot \frac{N}{n} \tag{2}$$

benutzt. Für äusserst verdünnte Lösungen muss $i_G = i_D$ oder:

$$\frac{\Delta p}{p_0} \frac{N}{n} = \Delta T \frac{S}{RT_0^2} \cdot \frac{N}{n} \tag{3}$$

oder:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \Delta T \cdot \frac{S}{RT_0^2} \tag{4}$$

sein. Für nicht sehr verdünnte Lösungen ist dies aber nicht mehr der Fall, und es gilt, wie van Laar[2]) abgeleitet hat, folgende Beziehung:

---

[1]) Koninkl. Akad. van Wetensch. 26. Jan. 1901, 504.

[2]) Diese Zeitschr. 15, 457 (1894).

$$\log \frac{p_0}{p} = \varDelta T \frac{S}{RT_0^2} \cdot \frac{T_0}{T} \tag{5}$$

oder:
$$\frac{\varDelta p}{p_0} + \frac{1}{2}\left(\frac{\varDelta p}{p_0}\right)^2 = \varDelta T \frac{S}{RT_0^2} \cdot \frac{T_0}{T}. \tag{6}$$

Vergleichen wir also die Resultate von nichtverdünnten Lösungen miteinander, so können wir z. B. statt $i_G = i_D$ nach (1) und (2) die folgenden Werte berechnen:

$$I_G = \varDelta T \frac{S}{RT_0^2} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{N}{n}$$

und:
$$I_D = \left[\frac{\varDelta p}{p_0} + \frac{1}{2}\left(\frac{\varDelta p}{p_0}\right)^2\right] \frac{N}{n},$$

welche theoretisch vollkommen gleich sein müssen.

Früher[1]) zeigte ich schon, dass der Fehler, den man macht, wenn man bei nicht sehr verdünnten Lösungen $i_G = i_D$ annimmt, statt $I_G = I_D$ erst bei der Konzentration ± 1 g merkbar wird.

Vergleichen wir nun noch einmal die von Raoult, Jones und Getman und mir erhaltenen Resultate unter Verwendung des Faktors I, so bekommen wir folgendes:

Tabelle 4.

NaCl.

Konzentration	I_G *Raoult*	I_G *Jones* und *Getman*	I_D *Smits*
0·05	1·91	1·89	1·96
0·10	1·86	1·87	1·81
0·50	1·85	1·904	1·75
1·00	1·86	1·931	1·80
2·00		2·064	1·88
3·00		2·293	2·03

Man ersieht hieraus, dass jetzt die erste Kolumne qualitativ mit den zwei folgenden übereinstimmt; auch der Faktor I, aus den Beobachtungen von Raoult erhalten, gibt nämlich ein Minimum, aber dies ist sehr gering, so gering, dass es beim Berechnen von i_G (Tabelle 3) nicht zum Vorschein kam[2]).

Weiter sehen wir, dass die Differenzen zwischen der dritten und vierten Kolumne in dieser Tabelle etwa ebenso gross sind, wie in der Tabelle 3; es genügt deshalb, wenn man die Übereinstimmung der auf

[1]) Koninkl. Akad. van Wetensch. 26. Jan. 1901, 504.

[2]) Dies wurde schon von van Laar in etwas anderer Weise gezeigt (Archives Teyler 8, 1903).

verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate prüfen will, i_G und i_D zu berechnen.

Die Versuche mit $NaNO_3$-Lösungen ergaben folgendes Resultat:

Tabelle 5.
$NaNO_3$.

Konzentration in g-Mol pro 1000 g H_2O	$p_w - p_s$ in mm Hg von 0°	p_m in mm Hg von 0°	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \frac{N}{n} = \frac{p_m}{0.08316}$
0·0515	0·00718	0·143	1·72
0·0901	0·01257	0·139	1·68
0·3385	0·04578	0·1352	1·626
0·8328	0·11042	0·1326	1·594
2·8168	0·33126	0·1176	1·414
4·0544	0·46119	0·11375	1·368
7·3151	0·79056	0·10807	1·300

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass der Faktor i für $NaNO_3$-Lösungen bei steigender Konzentration fortwährend abnimmt. Dieses anhydrische Nitrat zeigt also klar, dass es, wie schon früher gefunden war, zu einem andern Typus gehört, wie das $NaCl$.

Auch Jones und Getman haben bei ihren Gefrierpunktsbestimmungen denselben Verlauf beobachtet, was aus untenstehender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 6.
$NaNO_3$.

Konzentration	Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung	i
0·05	3·440	1.85
0·10	3·428	1·843
0·20	3·345	1·798
1·00	3·198	1·719
2·00	3·074	1·653
3·00	2·969	1·596

Das Minimum in i kann verursacht sein durch Bildung von Hydraten in der Lösung. Früher[1]) zeigte ich schon, welchen grossen Einfluss die Bildung von Hydraten in Lösung auf den Verlauf des Faktors i ausüben kann, wenn es nicht verdünnte Lösungen betrifft.

Bei kleinen Konzentrationen kommt Hydratbildung nicht oder nur so geringfügig vor, dass die entzogene Zahl der Wassermoleküle keine Änderung in der molekularen Konzentrationsvergrösserung verursacht.

[1]) Arch. Néerl. (2) 1 (1897).

Bei grössern Konzentrationen nimmt die Hydratbildung zu, und demzufolge wird die molekulare Konzentrationsvergrösserung fortwährend grösser, und so kann man sich vorstellen, dass sie bei einer gewissen Konzentration so gross geworden ist, dass sie der molekularen Konzentrationsabnahme infolge des Zurückgehens der elektrolytischen Dissociation gleich geworden ist. Ist dies der Fall, so hat i seinen kleinsten Wert erreicht und wird bei höherer Konzentration zunehmen, weil der Einfluss der Hydratbildung dann in steigendem Masse die Oberhand über den Rückgang der elektrolytischen Dissociation gewinnt.

Wie schon Biltz erwähnte, kann man, abgesehen von der Hydratbildung, im allgemeinen Autokomplexbildung und Hydrolyse voraussetzen, so dass viele Elektrolyte vielleicht ein so verwickeltes System bilden, dass es wohl noch einige Zeit dauern wird, bevor man zu der erwünschten Einsicht gekommen ist. Bei den starken Salzen der Alkalimetalle konnte Hydrolyse vernachlässigt werden; die Autokomplexbildung wurde nicht besprochen, weil sie eine Erniedrigung der molekularen Konzentration verursacht, also zur Erklärung der Erscheinungen keine Dienste leisten konnte.

Zum Schluss will ich noch die Aufmerksamkeit auf die sehr merkwürdige Tatsache lenken, dass Lösungen von $NaNO_3$, welche sich qualitativ normal verhalten, nicht dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgen, während dies bei Lösungen von KNO_3 nach meinen Messungen wohl der Fall ist. Und da, wie untenstehende Tabelle erkennen lässt, die Abweichungen bei $NaNO_3$-Lösungen in dem Sinne liegen, dass K mit der Konzentration zunimmt, weist dies auf einen Einfluss hin, wie er z. B. bei $NaCl$-Lösungen herrscht, aber in einem viel geringern Masse [1]).

Auffallend ist es, dass das Verdünnungsgesetz hier bis zu ziemlich grossen Konzentrationen gültig ist. Es würde daher sehr der Mühe lohnen, die Reihe bis zu grössern Konzentrationen fortzusetzen, um zu sehen, wo die Abweichungen sich zu zeigen anfangen.

---

[1]) Dass KNO_3-Lösungen sich besser an die Theorie anschliessen als $NaNO_3$-Lösungen, ist in Übereinstimmung mit den Resultaten der Untersuchungen von Abegg und Bodländer (Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453. 1899), aus welchen abgeleitet werden konnte, dass die Neigung zur Komplexbildung abhängig ist von der Grösse der Tendenz zur Ionisation, welche letztere durch die Zersetzungsspannung angedeutet wird. Je grösser die Neigung zur Ionisation, desto geringer die Neigung zur Komplexbildung.

Nach Wilsmore (Diese Zeitschr. **35**, 318. 1900) ist die Zersetzungsspannung für $K = 3{\cdot}20$ und für $Na = 2{\cdot}82$, woraus sich also schliessen liess, dass Kaliumsalze weniger Neigung zur Komplexbildung zeigen werden als Natriumsalze.

Tabelle 7.

$NaNO_3$.

Aus den Dampfspannungsbestimmungen bei 0° mit dem Lord Rayleighschen Manometer.

Konzentration	Dissociationsgrad α	$K = c\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
0·0515	0·72	0·09
0·0901	0·68	0·16
0·3385	0·63	0·35
0·8328	0·59	0·72
Aus den Siedepunktsbestimmungen bei + 100°.		
0·0462	0·83	0·19
0·0852	0·81	0·28
0·4448	0·72	0·76
0·8630	0·71	1·50

Tabelle 8.

KNO_3.

Aus den Dampfspannungsbestimmungen bei 0° mit dem Anilin-Wassermanometer.

Konzentration	Dissociationsgrad α	$K = c\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
0·0400	0·81	0·14[1]
0·1450	0·58	0·12
0·5997	0·39	0·15
0·9288	0·304	0·12
		Mittel 0·13
Aus den Siedepunktsbestimmungen bei + 100°.		
0·1000	0·91	0·92[2]
0·4991	0·74	1·05
0·7486	0·67	1·02
0·9981	0·651	1·21
		Mittel 1·05

Dass die Gefrierpunktsmethode, was Genauigkeit anbelangt, der Dampfspannungs- und Siedepunktsmethode nachsteht, geht auch wieder

[1]) Auf die absolute Grösse von K darf nicht zu viel Wert gelegt werden, weil ein kleiner Fehler in der Empfindlichkeit des Manometers sehr vergrössert auf K übertragen wird.

[2]) Grössere Verdünnungen können auf diesem Wege zur Kontrolle des Verdünnungsgesetzes keine Dienste leisten, weil der Beobachtungsfehler dann zu grossen Einfluss bekommt. Bei der Konzentration 0·1 g-Mol pro 1000 g H_2O ist dieser Einfluss schon ziemlich gross. Hätte man z. B. bei dieser Konzentration eine Siedepunktserhöhung von 0·1° statt von 0·099° gefunden, so würde $\alpha = 0{\cdot}93$ gewesen sein und $K = 1{\cdot}23$.

daraus hervor, dass sich aus den Beobachtungen von Loomis, Jones und Getman, wie untenstehende Tabelle zeigt, keine konstanten Werte für K berechnen lassen.

Tabelle 8.
KNO_3.
Aus den Gefrierpunktsbestimmungen.

Konzentration	Dissociationsgrad α	$K = c\frac{\alpha^2}{1-x}$	
0·05	0·83	0·21	*Loomis*[1])
0·10	0·78	0·28	
0·20	0·71	0·35	
0·40	0·69	0·78	*Jones* und *Getman*
0·50	0·65	0·61	
1·00	0·47	0·41	

Die Tatsache aber, dass Biltz[2]) bei Cäsiumnitratlösungen mittels der Gefrierpunktsmethoden zu sehr gut übereinstimmenden Konstanten gelangte, berechtigt zu der Hoffnung, dass bei sehr genauer Arbeit auch auf diesem Wege bei KNO_3-Lösungen das Verdünnungsgesetz sich gültig erweisen wird.

[1]) Phys. Rev. **3**, 279 (1896).
[2]) Loc. cit.

Amsterdam, Anorg. chemisches Laboratorium, September 1904.

Über den Dampfdruck der festen Lösungen.

Von

A. Speranski.

(Zweite Abhandlung.)

(Mit 1 Figur im Text.)

In der Abhandlung, die in dieser Zeitschr. **46,** 70 (1903) enthalten ist, beschrieb ich die Methode zur Bestimmung des Dampfdrucks der festen Körper und teilte die Resultate der Untersuchung mit β-Naphtol mit. Im folgenden werde ich die Resultate der Untersuchung über den Dampfdruck der isomorphen Mischungen von $p\text{-}C_6H_4Br_2$ mit $p\text{-}C_6H_4ClBr$ und $p\text{-}C_6H_4Br_2$ mit $p\text{-}C_6H_4Cl_2$ beschreiben.

Die Bestimmungsmethode war die frühere; der Unterschied ist nur der gewesen, dass der Temperaturkoeffizient bei den Temperaturen 0—15° und nicht bei 15—30°, wie bei Naphtalin, festgestellt wurde, denn es ergab sich, dass der Dampfdruck der Haloidderivate des Benzols bei niedrigerer Temperatur viel grösser als der des Naphtalins ist. Ein anderer Unterschied bestand darin, dass ich mich bestrebte, die Dampfdrucke für eine Reihe von Mischungen bei denselben Temperaturen zu bestimmen; dies ergab sich als möglich, denn der Dampfdruck wurde ziemlich schnell festgestellt; dazu wählte ich folgende Methode: wenn ich z. B. den Dampfdruck bei 50° festzustellen wünschte, so brachte ich, indem ich das Wasser im Thermostaten langsam anwärmte, die Temperatur auf 50·2°; darauf, indem ich die Flamme kleiner machte, liess ich die Temperatur langsam bis 50° fallen, notierte die Lage des Öls in der Röhre A [siehe Figur in dieser Zeitschr. **46,** 71 (1903)], liess das Wasser sich bis 49·8° abkühlen, liess die Temperatur wieder bis 50° steigen und notierte wieder. Unterschieden sich die beiden Angaben um mehr als um 0·5 mm, so wiederholte ich den Versuch von neuem, bis ich zusammenfallende Angaben erhielt. Um eine solche Messung auszuführen, brauchte ich 15—20 Minuten.

Alle drei Stoffe $p\text{-}C_6H_4Br_2$, $p\text{-}C_6H_4ClBr$ und $p\text{-}C_6H_4Cl_2$ wurden durch Sublimieren gereinigt. Bei $p\text{-}C_6H_4ClBr$ entstand bei mir anfangs eine Schwierigkeit; diesen Stoff erhielt ich zuerst durch das Erwärmen

des C_6H_5Cl mit Brom. Nach der Destillation und zweimaliger Sublimation erhielt ich einen Stoff mit dem Schmelzpunkte 64·7°, während Körner[1]), der ihn auf dieselbe Art erhielt, die Temperatur 67·4° angibt, Auwers[2]), der auch demselben Wege folgte, 67°, Bruni[3]) gleichfalls, Gries[4]) aber, der ihn mittels der Diazotierung von p-$C_6H_4ClNH_2$ und p-$C_6H_4BrNH_2$ erhielt, 65°. Indessen gefror der von mir erhaltene Stoff innerhalb 0·2° vollständig. Ich stellte mir dann p-C_6H_4ClBr durch Diazotieren von p-$C_6H_4BrNH_2$ her, reinigte es durch Destillation mit Wasserdampf, darauf durch Destillation ohne Wasserdampf und zweimaliges Sublimieren und erhielt wiederum denselben Schmelzpunkt 64·7°. Der Stoff gefror gänzlich innerhalb 0·1°.

Indem ich die Menge der Haloide durch 40 stündiges Erhitzen mit $AgNO_3$ und HNO_3 bei anfangs 178° und nachher, nach dem Herauslassen der Gase, bei 210°, feststellte, erhielt ich folgendes: Vom Stoffe wurde genommen 0·308 g, man erhielt an Brom- und Chlorsilber 0·5314 g, während die theoretische Menge 0·5331 beträgt. Daher kann ich bestimmt sagen, dass das C_6H_4ClBr, mit welchem ich arbeitete, rein war, und sein Schmelzpunkt 64·7° ist.

Um noch besser die Richtigkeit meiner Bestimmungsmethode des Dampfdrucks festzustellen, wandte ich dasselbe Verfahren wie bei Naphtalin an, indem ich die Schnittpunkte der Kurven der Dämpfe des festen und flüssigen Stoffs und die Grösse $\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}$ berechnete.

Mit p-$C_6H_4Cl_2$ wurden drei Bestimmungen ausgeführt: die erste bloss mit festem, die zweite und dritte mit festem und flüssigem.

In den folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen der ersten Spalte die Nummern der Versuche; der zweiten unter t^0 die Temperatur; der dritten unter mm die Millimeter der Skala, an den die Stellung des Ölmeniskus abgelesen wurde; der vierten unter H der Dampfdruck, gemessen in Millimetern der Ölsäule bei der in der zweiten Tabelle stehenden Temperatur; in der fünften Spalte unter P stehen die Dampfdrucke, gemessen in Millimetern der Ölsäule bei der Temperatur von 0°; in der sechsten unter P_1 dieselben Grössen, berechnet nach der Bertrandschen Formel $P_1 = G\left(\frac{T^0 - \lambda}{T^0}\right)^{50}$. K ist der Koeffizient des Steigens[5]). Das spezifische Gewicht des Öls war bei 0° 0·8812, der Ausdehnungskoeffizient des Öls betrug 0·0007657.

[1]) Siehe Beilstein, Jahresbericht der Chemie für 1875, 319.
[2]) Diese Zeitschr. 30, 312 (1899).
[3]) Gazz. Chim. Ital. 30, II, 127 (1900).
[4]) Zeitschr. für Chemie 1866, 201. [5]) Diese Zeitschr. 46, 72 (1903).

Tabelle 1.

p-$C_6H_4Cl_2$.

Nr.	t^0	mm	H	P	P_1
1.	0·8	36·3			
2.	1·85	37·0			
3.	5·1	39·2			
4.	5·95	39·8			
5.	6·5	40·1			
6.	7·9	41·1			
7.	30·3	73·1	17·0	16·6	17·5
8.	35·3	88·0	28·5	27·8	27·8
9.	40·3	108·0	45·2	43·8	—
10.	45·4	136·2	70·0	67·7	67·7
11.	47·3	150·5	83·0	80·1	78·3
12.	48·3	158·3	90·1	86·9	85·2
13.	50·3	176·5	107·0	103·0	—
14.	51·3	186·0	115·8	111·4	109·2
15.	51·6	189	118·6	114·1	114·6

K berechnet aus den Versuchen 1—4 0·6796
" " " " " 2—5 0·6451
" " " " " 3—6 0·6786
" " " " " 1—6 0·6760
im Mittel 0·6698

Aus den Dampfdruckgrössen für 40·3° und 50·3° berechnet man

$$\lambda = 112{\cdot}25, \quad \log G = 11{\cdot}274\,09.$$

Tabelle 2.

p-$C_6H_4Cl_2$.

1.	0·85	0	K berechnet aus den Versuchen:		
2.	1	0·2	1—4	0·7500	
3.	3·8	2·2	2—5	0·7533	
4.	4·85	2·9	3—6	0·7429	
5.	5·0	3	1—6	0·7442	
6.	7·3	4·8		im Mittel 0·7476	
7.	29·1	34·3	13·2	12·9	14·1
8.	30·3	37·5	15·5	15·1	15·9
9.	35·3	52·2	26·5	25·8	—
10.	45·3	100	66·8	64·6	64·8
11.	48·3	122·2	86·7	83·6	—
12.	51·3	149·2	111·5	107·3	108·2
		Geschmolzenes p-$C_6H_4Cl_2$.			
13.	55·7	190·8	149·8	143·7	143·7
14.	55·3	187·2	146·5	140·6	—
15.	54·2	178·2	138·3	132·8	132·2
16.	53·1	168·2	129·2	124·2	—
17.	52·2	160·5	122·1	117·4	117·9

Aus den Dampfdruckgrössen des festen p-$C_6H_4Cl_2$ bei 35·3° und 48·3° berechnet man $\lambda = 114{\cdot}12$, lg $G = 11{\cdot}45031$.

Aus den Dampfdruckgrössen des geschmolzenen p-$C_6H_4Cl_2$ bei 55·3° und 53·1° berechnet man $\lambda = 88{\cdot}35$, lg $G = 8{\cdot}95549$.

Tabelle 3.

p-$C_6H_4Cl_2$.

Nr.	t^0	mm			
1.	0·8	3	K berechnet aus den Versuchen:		
2.	1·2	3·2	1—8	0·7049	
3.	3·5	4·9	2—6	0·7209	
4.	4·3	5·3	1—5	0·6977	
5.	5·1	6·0	3—7	0·7097	
6.	5·5	6·3	4—8	0·7872	
7.	6·6	7·1	im Mittel	0·7241	
8.	6·9	7·3	H	p	
9.	30·5	41·8	17·4	17·0	17·6
10.	35·3	56·5	28·6	27·9	—
11.	40·3	77·2	45·7	44·3	44·2
12.	45·3	106·2	71·1	68·7	68·5
13.	47·25	120·8	84·3	81·4	81·0
14.	50·3	147·2	108·5	104·5	—
15.	51·3	157·1	117·6	113·2	113·5
16.	52·3	168·0	127·8	122·9	123·3
		Geschmolzenes p-$C_6H_4Cl_2$.			
17.	55·7	200·0	157·4	151·0	—
18.	55·05	194·0	151·8	145·7	144·1
19.	54·3	187·5	145·9	140·1	140·0
20.	53·3	178·8	137·9	132·5	—
21.	52·3	171	130·8	125·8	125·5
22.	51·3	161	121·5	116·9	118·7

Aus den Dampfdrucken für festes p-$C_6H_4Cl_2$ bei den Temperaturen 35·3° und 50·3° berechnet man $\lambda = 112{\cdot}77$, lg $G = 11{\cdot}33412$.

Aus den Dampfdrucken für flüssiges p-$C_6H_4Cl_2$ bei den Temperaturen 55·7° und 53·3° berechnet man $\lambda = 85{\cdot}16$, lg $G = 8{\cdot}69038$.

Es ergab sich beim Vergleichen, dass die Zahlen der ersten und dritten Bestimmung gut übereinstimmen, die der zweiten aber sich ein wenig unterscheiden. Deshalb können die Zahlen der dritten Bestimmung als die richtigern angenommen werden. Berechnet man den Schnittpunkt der Dampfdruckkurven für den festen und den flüssigen Stoff, d. h. die Schmelztemperatur, so erhält man aus den Zahlen der zweiten Bestimmung 52·78°, der dritten 53·03°. Die Bestimmung der Schmelztemperatur des p-$C_6H_4Cl_2$, die mit dem Normalthermometer ausgeführt wurde, derart, dass die Thermometerkugel in der Flüssigkeit

sich befand, und eine Korrektur für den aus der Flüssigkeit herausragenden Quecksilberfaden angebracht wurde, ergab 53·1°. Es stimmen also die berechnete und beobachtete Grösse sehr gut überein.

Bei p-C_6H_4ClBr wurden drei Dampfdruckbestimmungen durchgeführt. Bei der ersten (Tabelle 4) und zweiten (Tabelle 5) wurde der Dampfdruck des festen und flüssigen p-Chlorbrombenzols bestimmt, bei der dritten (Tabelle 6) bloss der des festen.

Tabelle 4.

p-C_6H_4ClBr.

Nr.	t^0	mm	K berechnet aus den Versuchen:		
1.	4·3	14·6	1— 6	0·632	
2.	4·5	14·8	2— 6	0·615	
3.	4·65	15·0	2— 7	0·628	
4.	5·5	15·3	6— 8	0·692	
5.	5·75	15·8	4— 8	0·690	
6.	7·1	16·4	1— 8	0·660	
7.	8·8	17·5	im Mittel	0·656	
8.	9·7	18·2	9—17	0·8	
9.	10·6	19·0	9—12	0·761	
10.	12·45	20·2	11—13	0·895	
11.	14·1	21·8	12—14	0·973	
12.	15·2	22·5	13—14	1·0	
13.	18·9	26·0	H	P	P_1
14.	22·7	29·8	3·2	3·1	3·1
15.	35·35	45·6	10·7	10·4	10·3
16.	40·3	55	16·8	16·3	15·8
17.	45·3	66·2	24·3	23·9	24·0
18.	50·3	82	37·7	35·9	—
19.	58·3	119·5	69·5	66·5	66·1
20.	60·3	132	80·7	77·1	76·6
21.	62·7	148·5	95·6	91·2	—
		Geschmolzenes p-C_6H_4ClBr.			
22.	67·35	184	128·1	121·8	121·5
23.	62·7	153	100·1	95·5	—
24.	60·3	140·5	89·2	85·3	84·0
25.	58·3	128·8	78·8	75·4	—
26.	56·3	Kristalle.			

Aus den Zahlen für 50·3° und 62·7° berechnet man:

$$\lambda = 109{\cdot}1, \ \log G = 10{\cdot}494\,49.$$

Für geschmolzenes p-C_6H_4ClBr aus Zahlen für 62·7° und 58·3° berechnet man:

$$\lambda = 87{\cdot}78, \ \log G = 8{\cdot}561\,80.$$

Die zweite und dritte Bestimmung stimmen so gut überein, dass ich darauf verzichtete, auch aus den Zahlen der dritten Bestimmung

Tabelle 5.

$p\text{-}C_6H_4ClBr$.

Nr.	t^0	mm	H	P	P_1
1.	4·9	0			
2.	6·5	1			
3.	8·05	2			
4.	9·4	3·1			
5.	35·3	30·3	10·1	10·0	9·8
6.	40·3	39·1	15·8	15·3	15·2
7.	45·3	50·7	24·1	23·3	23·4
8.	50·3	66·3	36·4	35·1	35·2
9.	55·3	88	54·8	52·6	52·4
10.	58·3	104·2	69	66·1	65·9
11.	60·3	111·9	80·3	76·8	76·55
12.	63·3	138·2	99·7	95·1	95·6
13.	64·3	145·8	106·6	101·6	102·8

Indem wir für 45·3° und 60·3° die Druckhöhen 23·35 mm und 76·55 mm, das Mittel aus den Tabellen 5 und 6 nehmen, erhalten wir:

$$\lambda = 110{\cdot}8, \ \log G = 10{\cdot}65945.$$

Geschmolzenes $p\text{-}C_6H_4ClBr$.

Nr.	t^0	mm	H	P	P_1
14.	68·6	177·8	135·8	129·0	129·7
15.	67·35	168·8	127·6	121·3	—
16.	66·1	160	119·6	113·8	114·2
17.	65·1	153·8	114·1	108·7	108·4
18.	64·7	150·3	110·8	105·6	106·3
19.	64·3	147·8	108·6	103·5	104·1
20.	63·3	141·8	103·3	98·5	—
21.	62·1	135	97·2	92·8	92·3

K berechnet aus den Versuchen 1—3 0·6348
" " " " 1—4 0·6888
im Mittel 0·6618

Aus den Dampfdruckgrössen bei 67·35° und 63·3° für geschmolzenes $p\text{-}C_6H_4ClBr$ erhalten wir: $\lambda = 87{\cdot}41$, $\log G = 8{\cdot}530\,06$.

λ und $\lg G$ zu berechnen. Indem ich den Schnittpunkt der beiden Dampfdruckkurven aus der zweiten Bestimmung berechnete, erhielt ich 64·76°, eine Grösse, die sehr gut mit dem beobachteten Schmelzpunkte übereinstimmte. Aus der ersten Bestimmung ergab sich die Schmelztemperatur 65·1°.

Für $p\text{-}C_6H_4Br_2$ konnte ich den Schnittpunkt der Kurven nicht bestimmen, denn ich konnte den Dampfdruck des geschmolzenen Dibrombenzols in meinem Tensimeter nicht bestimmen: der Druck beim Schmelzpunkt war zu gross.

Tabelle 6.

$p\text{-}C_6H_4ClBr$.

Nr.	t^0	mm	K berechnet aus den Versuchen:	
1.	1·85	13·5	1—4	0·6462
2.	3·7	14·7	2—5	0·6470
3.	4·7	15·3	3—5	0·6250
4.	5·75	16·0	6—9	0·6207
5.	7·1	16·9	7—9	0·6666
			im Mittel	0·6411

Die Lage der Skala wurde geändert.

Nr.	t^0	mm	H	P	P_1
6.	8·3	17·2			
7.	9·7	18			
8.	11·2	19			
9.	35·3	44·8	10·4	10·1	9·8
10.	40·3	53·5	15·9	15·4	15·2
11.	45·3	65	24·2	23·4	23·4
12.	50·3	80·7	36·7	35·3	35·2
13.	55·3	101·5	54·3	52·1	52·4
14.	60·3	130·3	79·8	76·3	76·55
15.	63·3	151·5	99·1	94·5	95·6

Die Grössen P_1 berechnet mit $\lambda = 110{\cdot}8$, $\log G = 10{\cdot}659\,45$.

Tabelle 7.

$p\text{-}C_4H_8Br_2$.

Nr.	t^0	mm	K berechnet aus den Versuchen:	
1.	8·9	16·3	1—5	0·5102
2.	9·4	16·5	2—6	0·5098
3.	10·15	17	3—7	0·5208
4.	10·9	17·2	4—8	0·5108
5.	13·8	18·8	4—7	0·5750
			im Mittel	0·5253

Nr.	t^0	mm	H	P
6.	14·5	19·1		
7.	14·9	19·5		
8.	15·5	20		
9.	40·3	37·8	4·6	—
10.	50·3	49·3	10·9	10·5
11.	60·3	67·5	23·8	22·8
12.	65·1	80	33·8	32·2
13.	70	96	47·3	44·9
14	75	118·5	67·1	63·5

Indem ich für $p\text{-}C_6H_4ClBr$ die Grösse $\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}$ (wo p' Dampfdruck im festen und p im flüssigen Zustand ist) aus den von mir beobachteten Dampfdruckgrössen berechnete, erhielt ich die Zahl 0·139 mm der Quecksilbersäule. Als ich zur Berechnung dieser Grösse die Formel

Tabelle 8.

$p\text{-}C_6H_4Br_2$.

Nr.	t^0	mm	H
1.	5·6	12·2	
2.	7·55	13·5	
3.	9·9	15·5	
4.	11·4	16·6	
5.	14·2	18·9	
6.	16·15	20·2	
7.	17·5	21·2	
8.	18·65	22·0	
9.	20·5	23·2	
10.	22·4	24·8	
11.	24·2	26·2	
12.	25·9	27·8	
13.	28·6	30·0	
14.	29·8	30·9	
15.	32·5	33·3	0·6
16.	38·7	39·5	2·1
17.	42·8	44·3	3·7
18.	45·45	47·8	5·1
19.	50·3	55·2	8·8
20.	55·3	64·8	14·5
21.	60·3	75·8	21·7
22.	62·6	81·5	25 6
23.	65·1	89·2	31·4
24.	67·3	96·8	37·3
25.	70	107	45·5

K ber. aus den Versuchen:	
1— 3	0·7442
2— 4	0·8052
3— 5	0·7907
4— 6	0·7579
8—11	0·7568
8—10	0·7467
9—11	0·7229
9—12	0·7864
12—14	0·7949
im Mittel	0·7710
11—13	0·8636
13—15	0·8400

Zweite Reihe von Bestimmungen mit demselben Apparate nach zwei Tagen ausgeführt.

Nr.	t^0	mm	H
1.	23·65	25·5	—
2.	45·45	48	5·3
3.	50·3	55·1	8·7
4.	55·3	64·8	14·5
5.	60·3	75·8	21·7
6.	70	107	45·5
7.	73·4	122·9	58·7
8.	75	131·5	66·1

Dritte Reihe von Bestimmungen am folgenden Tage.

Nr.	t^0	mm	H
1.	70	107·8	46·3
2.	75	132·0	66·6
3.	77	143·8	76·8
4.	80·15	164·8	95·4

Indem wir für H mittlere Grössen aus den drei Reihen von Bestimmungen nehmen, erhalten wir:

Nr.	t^0	P	P_1
1.	32·5	0·6	1·7
2.	38·7	2·1	3·2

Nr.	t°	P	P_1
3.	42·8	3·7	4·7
4.	45·45	5·0	5·9
5.	50·3	8·4	9·1
6.	55·3	13·9	13·9
7.	60·3	20·7	—
8.	62·6	24·4	24·9
9.	65·1	29·9	30·3
10.	67·3	35·5	35·8
11.	70	43·4	43·8
12.	73·4	55·6	56·1
13.	75·0	62·7	—
14.	77·0	72·5	72·5
15.	80·15	89·9	90·0

Aus den Dampfdruckgrössen bei 60·3 und 75° berechnet man $\lambda = 115{\cdot}52$, $\log G = 10{\cdot}557\,07$.

$\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{\varrho E}{T(\sigma - \varrho)}$ anwandte und die Schmelzwärme ϱ gleich 23·21 setzte [diese Zahl berechnete ich aus der molekularen Schmelzpunktserniedrigung][1]), erhielt ich in ausgezeichneter Übereinstimmung $\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}$ gleich 0·135. Für p-$C_6H_4Cl_2$ ergab sich die Differenz $\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}$ viel bedeutender: bei der Berechnung aus dem Dampfdruck bekommt man 0·223; bei der Berechnung aus der Schmelzwärme $\varrho = 28{\cdot}45$ erhielt man 0·1669; ϱ wurde auch hier aus der von Bruni gefundenen molekularen Schmelzpunktserniedrigung bestimmt.

Isomorphe Mischungen wurden durch das Zusammenschmelzen von abgewogenen Mengen der Komponenten in zugeschmolzenen Röhren bereitet.

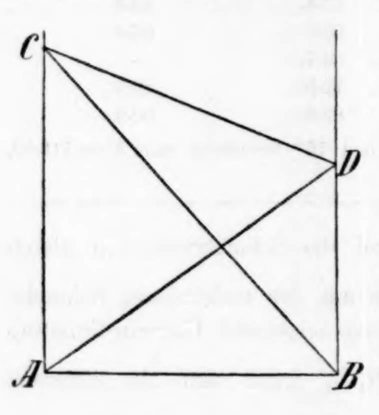
Ich werde hier das ganze Zahlenmaterial nicht anführen; man kann es in meiner Dissertation: „Über die festen Lösungen von zwei Komponenten" (russisch), finden. Ich werde ausser den Gesamttabellen 9 und 10 auch die Tabellen für zwei Experimente anführen, bei denen es mir gelang, den Dampfdruck einer festen und flüssigen Lösung derselben Konzentration zu beobachten.

Bevor ich das Resultat, das man aus den Tabellen ziehen kann, anführe, muss man einiges über den Dampfdruck der flüssigen Mischungen sagen. Wenn wir zwei flüchtige Flüssigkeiten A und B haben und fügen ein geringes Quantum des Stoffs A B zu, so erniedrigen wir dadurch den Dampfdruck des Stoffs B gemäss dem Raoultschen

---

[1]) Bruni, Gazz. Chim. Ital. **30**, II, 127 (1900).

Gesetz: $\frac{P-p}{P} = \frac{n_1}{n_1+n}$, wo P der Dampfdruck des reinen Stoffs B, p der Dampfdruck des Stoffs B über der Lösung, n die Molekülzahl des Stoffs B, n_1 die Molekülzahl des Stoffs A bedeutet. Aber der Dampfdruck des Stoffs A sinkt auch; da auf eine kleine Quantität des Stoffs A ein grosses Quantum des Stoffs B kommt, so ist hier das Raoultsche Gesetz nicht immer anwendbar, aber es sind Fälle bekannt, wo es bei sehr grossen Konzentrationen anwendbar ist.



Wenn wir in der Figur auf der Abszissenachse, wie gewöhnlich die Konzentrationen, in Molekülen auf 100 Molekülen der Mischung ausgedrückt, auf der Ordinatenachse den Dampfdruck auftragen, so wird die Abhängigkeit des Dampfdrucks des Stoffs A von der Konzentration durch die Gerade CB dargestellt; ebenso wird auch die Abhängigkeit des Dampfdrucks des Stoffs B durch die Gerade DA dargestellt; der gesamte Druck p irgend einer Lösung wird gleich der Summe der Partialdrucke der Stoffe $A - p_1$ und $B - p_2$ sein, und man kann geometrisch beweisen, dass die Abhängigkeit des gesamten Drucks von der Konzentration durch die Gerade CD dargestellt wird, d. h. dass der Druck p für die Konzentration von n Molekülen des Stoffs A auf 100 Moleküle der Mischung nach der Mischungsregel berechnet werden kann: $p = p_1 + p_2 = \frac{nP_1}{100} + \frac{(100-n)P_2}{100}$, wo P_1 der Dampfdruck des reinen Stoffs $A - AC$ und P_2 der Dampfdruck des reinen Stoffs $B - BD$ ist. Wenn der Dampfdruck des Stoffs A, dem eine grosse Menge des Stoffs B zugesetzt ist, dem Raoultschen Gesetze nicht folgt, so wird die Abhängigkeit des gesamten Drucks von der Konzentration nicht linear sein, sondern es wird irgend eine andere funktionelle Beziehung bestehen.

Die Forschungen Zawidzkis[1]), Youngs[2]) und anderer haben gezeigt, dass in vielen Fällen der gesamte Dampfdruck der Lösung sich linear mit der Konzentration ändert. Von vierzehn, in flüssigem Zustand nicht associierten Stoffpaaren, die Zawidzki untersucht hat, ist

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 199 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **42**, 712 Ref. (1903).

bei sieben Paaren die Dampfdrucklinie eine Gerade, z. B. bei den Mischungen von C_6H_6 mit C_6H_5Cl und C_6H_5Br.

Tabelle 9.

$p\text{-}C_6H_4Br_2 + p\text{-}C_6H_4ClBr_2$.

In 100 Mol. der Mischung befinden sich Mol. $C_6H_4Br_2$.

	Nr. 1 10·69		2 17·98		3 24·54		4 33·73		5 44·71	
t^0	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.
40·3	—	—	—	—	—	—	9·2	11·4	—	—
45·3	—	—	—	—	—	—	15·0	17·4	—	—
50·3	—	—	30·2	30·5	—	—	24·3	26·4	24·7	23·6
55·3	—	—	45·4	45·4	—	—	37·3	39·2	36·6	35·1
60·3	72·5	70·8	66·1	66·7	63·5	63·0	56·2	57·6	54·4	51·7
63·3	—	—	81·8	83·1	77·4	78·6	—	—	67·4	64·4
64·2	96·0	94·2	88·1	88·8	84·1	84·0	—	—	—	—
64·3	—	—	—	—	—	—	75·6	77·3	71·9	69·9
65·1	—	—	—	—	89·5	90·3	—	—	—	—
66·1	—	—	—	—	96·4	96·4	—	—	82·4	79·4

Unter a. stehen die beobachteten Dampfdruckgrössen, unter b. die durch die Formel $P(1-x)+P_1x$ berechneten.

Tabelle 10.

$p\text{-}C_6H_4Br_2 + p\text{-}C_6H_4Cl_2$.

In 100 Mol. der Mischung befinden sich Mol. $C_6H_4Br_2$.

	Nr. 1 20·98		2 30·02		3 36·41		4 49·12		5 75·60	
t^0	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.
35·3	20·2	22·5	20·3	20·3	20·8	18·5	18·0	15·3	—	—
35·6	—	—	—	—	—	—	—	—	12·6	8·8
40·3	32·9	35·6	31·9	32·0	32·4	29·5	28·5	24·3	—	—
45·3	52·1	55·3	48·9	49·7	50·4	45·8	44·2	37·9	—	—
45·7	—	—	—	—	—	—	—	—	30·3	21·9
48·3	68·1	71·5	63·1	64·3	65·0	59·1	56·9	48·7	—	—
50·3	80·5	84·4	74·2	75·8	76·8	69·8	66·3	57·7	43·9	32·3
52·3	95·4	97·7	87·7	89·5	—	—	77·9	67·8	—	—
52·7	—	—	—	—	92·5	85·0	—	—	—	—
53·3	103·6	108·0	—	—	—	—	—	—	—	—
54·3	—	—	100·7	105·2	105·5	96·7	—	—	—	—
54·5	—	—	—	—	—	—	92·9	81·4	—	—
55·3	—	—	—	—	—	—	—	—	64·5	48·2
56·3	—	—	—	—	122·6	113·7	106·4	93·9	—	—
58·3	—	—	—	—	—	—	—	—	80·2	61·8
59·3	—	—	—	—	—	—	134·1	118·7	—	—

Unter a. stehen die beobachteten Dampfdruckgrössen, unter b. die nach der Formel $P(1-x)+P_1x$ berechneten.

Tabelle 11.

Genommen: p-C_6H_4ClBr 2·1624 g,
„ p-$C_6H_4Br_2$ 0·5844 g.

In 100 Mol. der Mischung befinden sich 17·98 Mol. p-$C_6H_4Br_2$ und 72·02 Mol. C_6H_4ClBr.

P bedeutet den Dampfdruck des reinen C_6H_4ClBr,
P_1 des reinen $C_6H_4Br_2$.

Nr.	t^0	mm			C_6H_4ClBr	$C_6H_4Br_2$			$P(1-x)$	
			H	p	P	P_1	$P(1-x)$	P_1x	$+ P_1x$	M
1.	2·1	2·2								
2.	4·9	3·7								
3.	5·9	4·3								
4.	8·0	5.7								
5.	9·5	6·1								
6.	10·5	7								
7.	50·3	61	31·4	30·2	35·1	9·1	28·9	1·6	30·5	313
8.	55·3	79·8	47·3	45·4	52·6	13·8	42·9	2·5	45·4	341
9.	60·3	104·5	69·2	66·1	76·8	20·7	63·0	3·7	66·7	320
10.	63·3	122·8	85·8	81·8	95·1	26·3	78·4	4·7	83·1	307
11.	64·2	130	92·4	88·1	102·1	28·2	83·7	5·1	88·8	326
Bei	70° beginnt zu schmelzen									
„	72·6° alles geschmolzen									
12.	73	191·5	149	141·1	160·7	—	—	—	—	373
13.	71·9	184	142·1	134·7	152·1	—	—	—	—	401
14.	70·9	176·5	135·2	128·2	144·5	—	—	—	—	407
15.	70	169·8	129	122·4	137·8	—	—	—	—	411
16.	69	163·0	122·7	116·5	131·3	—	—	—	—	407
17.	68·6	161·0	121	115·0	129·7	—	—	—	—	413
18.	67·4	154·0	114·7	109·1	126·9	—	—	—	—	—

K berechnet aus den Versuchen	1—4	0·5933
„ „ „ „ „	2—5	0·5217
„ „ „ „ „	3—6	0·5870
„ „ „ „ „	1—6	0·5714
	Im Mittel	0·5683

Wenn wir die Tabelle 9 ansehen, so bemerken wir, dass die unter dem Buchstaben a stehenden, beobachteten Dampfdruckgrössen der Mischung p-C_6H_4ClBr mit p-$C_6H_4Br_2$ sich sehr nahe den nach der Formel $p = \frac{nP_1}{100} + \frac{(100-n)P_2}{100}$ berechneten Werten anschliessen, welche unter dem Buchstaben b aufgeführt sind.

Für die Mischung p-$C_6H_4Cl_2$ mit $C_6H_4Br_2$ stimmen nur bei kleinen Konzentrationen von p-$C_6H_4Br_2$ die beobachteten und berechneten Grössen ziemlich überein (Tabelle 10); bei grossen Konzentrationen sind die berechneten Dampfdruckgrössen viel kleiner als die beobachteten. Hieraus lässt sich schliessen, dass die isomorphe Mischung von p-C_6H_4ClBr mit p-$C_6H_4Br_2$ dem Raoultschen Gesetze folgt; oder

Tabelle 12.

Genommen: $p\text{-}C_6H_4Cl_2$ 1·9912 g,
„ $p\text{-}C_6H_4Br_2$ 0·8462 g.

In 100 Mol. der Mischung befinden sich 20·98 Mol. $p\text{-}C_6H_4Br_2$ und 79·02 Mol. $p\text{-}C_6H_4Cl_2$.

P bedeutet den Dampfdruck des reinen $p\text{-}C_6H_4Cl_2$,
P_1 den Dampfdruck des reinen $p\text{-}C_6H_4Br_2$.

Nr.	$t°$	mm	H	p	p_1	$C_6H_4Cl_2$ P	$C_6H_4Br_2$ P_1	$P(1-x)$	P_1x	$P(1-x)$ $+ P_1x$	M
1.	1·15	2·9									
2.	1·7	3·2									
3.	2·35	3·7									
4.	2·7	4·0									
5.	3·8	5·1									
6.	4·5	5·5									
7.	5·0	6·0									
8.	5·55	6·3									
9.	6·7	7·2									
10.	35·3	51·5	20·7	20·2	20·9	27·9	2·3	22·1	0·4	22·5	—
11.	40·3	68·8	33·9	32·9	33·4	44·3	3·7	34·9	0·7	35·6	180
12.	45·3	93·0	53·9	52·1	—	68·7	5·9	54·1	1·2	55·3	196
13.	48·3	112·1	70·6	68·1	68·3	88·5	7·6	70	1·5	71·5	208
14.	50·3	126·8	83·6	80·5	81·1	104·5	9·1	82·6	1·8	84·4	210
15.	52·3	144·0	99·2	95·4	96·1	122·9	10·8	97·5	2·2	97·7	217
16.	53·3	153·5	107·8	103·6	—	133·7	11·7	105·6	2·4	108·0	215
	Alles geschmolzen										
17.	58·7	194·3	144·2	138·0	—	176·6	—	—	—	—	218
18.	56·7	178·0	129·5	124·1	124·2	159·2	—	—	—	—	220
19.	55·3	167·2	119·9	115·0	—	147·7	—	—	—	—	219

K berechnet aus den Versuchen	1—5	0·8302
„ „ „ „ „	2—6	0·8214
„ „ „ „ „	3—7	0·8679
„ „ „ „ „	4—8	0·8071
„ „ „ „ „	2—9	0·8000
	Im Mittel	0·8253

anders: die Moleküle des $p\text{-}C_6H_4Br_2$ haben bei der festen Lösung in $p\text{-}C_6H_4ClBr$ dasselbe Molekulargewicht, wie die Gasmoleküle; bei der festen Lösung in $p\text{-}C_6H_4Cl_2$ aber erscheinen bei grossen Konzentrationen doppelte Molekeln. Wir haben also hier dieselben Erscheinungen, wie sie bei flüssigen Lösungen beobachtet wurden. Dass zwischen der festen und flüssigen Lösung kein Unterschied in den den Dampfdruck betreffenden Gesetzen vorhanden ist, beweisen auch die Tabellen 11 und 12. In diesen Tabellen sind die Dampfdruckgrössen sowohl für die festen, wie auch für die flüssigen Lösungen gegeben. Indem wir das Molekulargewicht des $p\text{-}C_6H_4Br_2$ nach der Formel $\frac{P-p}{P} = \frac{n}{N+n}$ be-

rechnen, erhalten wir sowohl für die flüssigen wie für die festen Lösungen wenig verschiedene Zahlen (siehe die letzte Spalte unter *M*). Das Molekulargewicht das auf Grund des Dampfdrucks der flüssigen Lösung berechnet ist, ist in beiden Fällen grösser, als das aus der festen berechnete; wie es auch zu erwarten ist: der Dampfdruck von $C_6H_4Br_2$ in flüssigem Zustande ist grösser, als der Dampfdruck bei derselben Temperatur in festem Zustande. Daher muss aus der flüssigen Lösung mehr von dem aufgelösten p-$C_6H_4Br_2$ verdampfen, und dieses muss die Grösse des Molekulargewichts erhöhen.

Mir scheint, dass die von mir erhaltenen Resultate zu behaupten erlauben, dass die die flüssigen Lösungen regierenden Gesetze auch auf die isomorphen Mischungen anwendbar sind, und dass der Einfluss der Oberfläche des festen Körpers keine so grosse Rolle spielt, wie man es meinen könnte.

Moskau, Universitätslaboratorium für anorganische Chemie.

Auszug aus den Erläuterungen
zum Namen- und Sachregister
zu den Bänden 1—24
der
Zeitschrift für physikalische Chemie.

I. Namenregister.

1. Die Titel der Abhandlungen entsprechen im allgemeinen dem vom Verfasser gewählten Wortlaut. Kürzungen finden statt, wo dies im Interesse grösserer Übersichtlichkeit ohne Beeinträchtigung des Verständnisses möglich ist.

2. Sind mehrere Autoren als Verfasser, Herausgeber, Bearbeiter usw. angegeben, so ist die Abhandlung unter dem Namen eines jeden derselben aufgeführt. Dies ist auch dann der Fall, wenn aus dem Inhalt der Arbeit hervorgeht, dass ein im Titel nicht genannter Autor die betreffende Arbeit in ihren wesentlichsten Teilen ausgeführt hat.

3. Abhandlungen und Büchertitel, die dem Abschnitt „Referate" oder „Bücherschau" entnommen sind, tragen die Bezeichnung „*R*".

4. Die Veröffentlichungen eines jeden Autors sind chronologisch geordnet.

5. Abkürzungen von Worten finden im Autorenregister nicht statt.

Beispiel:

Walden, Paul

1887	**1,** 529		Bestimmung der Molekulargrössen von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen.
1888	**2,** 49		——— ———
1889	**4,** 583	*R*	Bisubstituierte Bernsteinsäuren.
1890	**5,** 612	*R*	Physikalische Konstanten der substituierten Äthenyltrikarbonsäureester.
1891	**8,** 433		Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution. I. Dikarbonsäuren.
1892	**10,** 563		——— ——— II. Trikarbonsäuren.
1892	**10,** 638		——— ——— III. Monokarbonsäuren.
1892	**10,** 699		Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen.
1893	**11,** 694	*R*	Vermeinte optische Aktivität der Chlorfumarsäuren und optisch aktive Halogenbernsteinsäuren.
1893	**12,** 803	*R*	Handbuch der Stereochemie. 1. Teil.
1894	**15,** 196		Optische Drehung der Ionen.
1894	**15,** 638		Optische Drehung einiger Derivate des aktiven Amylalkohols.
1895	**16,** 757	*R*	Handbuch der Stereochemie. 2. Band.
1895	**17,** 245		Optisch aktive Derivate der Bernsteinsäure.
1895	**17,** 705		Optisch aktive Derivate der Phenylessigsäure und optische Superposition.
1895	**18,** 524	*R*	Optisch aktive Halogenverbindungen.
1896	**20,** 377		Optische Drehung stereoisomerer Verbindungen.
1896	**20,** 569		Einfluss der Bindung auf das optische Drehungsvermögen.
1896	**21,** 187	*R*	Optisch aktive Halogenverbindungen.
1896	**21,** 189	*R*	Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.
1896	**21,** 190	*R*	Charakteristik optisch isomerer Verbindungen.
1897	**23,** 560	*R*	Kristallform optisch aktiver Körper.

II. Sachregister.

1. Im Sachregister ist ausser sämtlichen Messungen und Beobachtungsangaben auch der Text der Abhandlungen und Referate berücksichtigt.

2. Allen Angaben ist der Name des Autors (Vorname abgekürzt) beigefügt, z. B.:

Wismuth, *Dpf d* (H. Biltz u. V. Meyer) **4**, 257.
Chlorwasserstoff, *E L* in Äthyläther (J. Kablukoff) **4**, 431.

3. Sind in einer Abhandlung Beobachtungen aus anderen Zeitschriften und Schriftwerken mitgeteilt, so ist vor den Namen des betreffenden Autors das Wort „nach" gesetzt, z. B.:

Äthylalkohol, Wärmekapacität (nach J. H. Schüller) **15**, 119.

4. Sind Gruppen von Körpern wie z. B. Salze, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Alaune, Natriumsalze, Sulfate, Perjodate etc. Gegenstand der Untersuchung gewesen, so finden sich die betreffenden Notizen einmal unter diesem gemeinschaftlichen Namen und ausserdem bei den einzelnen Substanzen, z. B.

Salze, *d* wasserlöslicher (J. W. Retgers) **3**, 289.
Säuren, *E L* organischer (W. Ostwald) **3**, 170. 241. 369.

5. Bei einigen Sammelbegriffen, z. B. Atomgewichte, sind ausser den allgemeinen Angaben auch die einzelnen Bestimmungen alphabetisch zusammengestellt, z. B.:

Atomgewicht, Basis (B. Brauner) **4**, 126.
— des Chroms (S. G. Rawson) **3**, 611.
— Einheit (L. Meyer u. K. Seubert) **4**, 126.
— — — (W. Ostwald) **4**, 126.
— des Goldes (J. W. Mallet) **4**, 478.
— des Sauerstoffs (C. W. Morley) **3**, 141.

6. Bezeichnungen wie: Ortho, Meta, Para, Iso, Pseudo, alpha, beta, pyro usw. sind im Register in der allgemein üblichen Weise durch *o-, m-, p-, i-, ψ-, α-, β-*, etc. abgekürzt. Diese Buchstaben haben auf die alphabetische Anordnung im Register keinen Einfluss.

7. Substituierende Atome und Atomgruppen stehen vor der Basis, z. B.: Brombenzol, Nitromethan. Bei mehrfacher Substitution treten die Bezeichnungen: *„Di" „Tri" „Tetra"* bei vollendeter Substitution die Vorsilbe *„Per"* vor das Wort. Bei einfacher Substitution fällt die Bezeichnung *„Mono"* fort.

8. Hat ein Körper eine bestimmte allgemein gebräuchliche Bezeichnung z. B. Anilin für Amidobenzol, so ist er mit Hinweis an der betreffenden Stelle (also hier beim Artikel Amidobenzol) unter dieser Bezeichnung aufgeführt.

9. Salze sind sowohl bei den betreffenden Basen wie auch bei den Säuren aufgeführt, z. B.:

Natrium, salpeters., *d* (R. Krikmeyer) **21**, 87.
Salpeters. Natrium, *d* (R. Krikmeyer) **21**, 87.
Allozimmts. Äthyl, *Rf* (J. W. Brühl) **21**, 404.
Äthyl, allozimmts., *Rf* (J. W. Brühl) **21**, 404.

10. Doppelsalze und komplexe Salze sind ebenfalls sowohl bei den betreffenden Basen, wie auch bei den Säuren aufgeführt. Z. B.:

Calcium-Kupfer, essigs., *Umw T* (H. W. B. Roozeboom) **2**, 517.
Kupfer-Calcium, essigs., „ „ „ „
Essigs. Calcium-Kupfer, „ „ „ „
Essigs. Kupfer-Calcium, „ „ „ „
Schwefels. Natrium-Magnesium siehe Astrakanit.
Schwefels. Magnesium-Natrium siehe Astrakanit.
Natrium-Magnesium, schwefels. siehe Astrakanit.
Magnesium-Natrium, schwefels. siehe Astrakanit.
Astrakanit, *Umw T* (H. W. B. Roozeboom) **2**, 514.

11. Bei den Salzen der Halogenwasserstoffsäuren (einschl. Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure) ist einmal die Base und das andere Mal das Halogen vorangestellt, z. B.:

Baryumchlorid, *Smp Ern* in Wasser (H. C. Jones) **11,** 539.
Chlorbaryum, *Smp Ern* in Wasser (H. C. Jones) **11,** 539.

12. Ist das Oxydul- und Oxydsalz eines Metalles bekannt, so werden diese durch ein vorgesetztes *o-* (Oxydul) bzw. *i-* (Oxyd) unterschieden, z. B.:

***i*-Quecksilberchlorid,** Einfl. auf die *Zucker Inv* (J. Spohr) **2,** 202.
Chlor *i*-Quecksilber, " " " " " "
Schwefels. *o*-Eisen, *d* (J. W. Retgers) **3,** 311.
***o*-Eisen, schwefels.** " " "

13. Ester sind im allgemeinen in derselben Weise wie die Salze aufgeführt. z. B.

Essigs. Aethyl und
Äthyl, essigs.

14. Die Beobachtungen, die sich auf die Dampfdruckerniedrigung, Schmelzpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung beziehen, sind sowohl beim Lösungsmittel wie auch beim gelösten Körper registriert, z. B.:

Benzol, *Sdp Erh* dch. Anthracen (E. Beckmann) **6,** 439.
— " " " Benzil " "
Anthracen, *Sdp Erh* in Benzol (E. Beckmann) **6,** 439.
— " " in Schwefelkohlenstoff (E. Beckmann) **6,** 447.

15. Die Abkürzungen des Sachregisters zerfallen in zwei Klassen:

a. Worte, bei denen in der Regel nur die Endung gekürzt ist, und welche daher ohne weiteres verständlich bleiben.
b. Zeichen ohne Abkürzungspunkte, welche aus einem oder mehreren charakteristischen Buchstaben bestehen.

Berichtigungen sind sowohl im Namen- wie auch im Sachregister berücksichtigt. Z. B.:

Lussana, S.
1891 **7,** 229 *R* Durchgang des nascierenden Wasserstoffs durch Eisen bei gewöhnlicher Temperatur. (Vgl. Berichtigung **7,** 336.)

Tabelle der Abkürzungen, die aus einem oder mehreren charakteristischen Buchstaben bestehen.

A	= Atom (NB. diese Abkürzung wird nur dann gesetzt, wenn noch ein anderes Wort dabei steht, also nur in folgenden Verbindungen: *A G*, *A Rf*, *A W*.)
A G	= Atomgewicht
A Rf	= Atomrefraktion
A W	= Atomwärme
Absorpt	= Absorption, Absorptionskoëffizient
Absorpt Spektr	= Absorptionsspektrum
Aff K	= Affinitätskonstante
Ausd	= Ausdehnung, Ausdehnungskoëffizient
Bildg W	= Bildungswärme
Dpf	= Dampf (vergleiche Atom)
d	= Dichte, spezifisches Gewicht
Dpf d	= Dampfdichte
Dpf Dr	= Dampfdruck (Dampfspannung)
Dpf Dr Verm	= Dampfdruckverminderung
Dpf W	= Dampfwärme, latente Dampfwärme

Diffs = Diffusion, Diffusionsgeschwindigkeit
Di E K = Dielektrizitätskonstante
Dispers = Dispersion
Dr = Druck (vergleiche Atom)
Diss = Dissociation, Dissociationsgrad
Diss Dr = Dissociationsdruck
E Diss = elektrolytische Dissoziation, elektrolytischer Dissociationsgrad
E L = elektrische Leitfähigkeit
E M K = elektromotorische Kraft
G = Gewicht (vergleiche Atom)
Gschw = Geschwindigkeit (vergleiche Atom)
i = isotonischer Koëffizient, i-Wert
Inv = Inversion, Inversionskonstante, Inversionsgeschwindigkeit
K = Koëffizient, Konstante (vgl. Atom)
Kompr = Kompressibilität, Kompressibilitätskoëffizient
Krit Dr = kritischer Druck
Krit T = kritische Temperatur
Krit V = kritisches Volum
Ls = Lösung
Ls W = Lösungswärme
Lsl = Löslichkeit
M = Molekel, molekular (vergleiche Atom)
Magnet Rot = magnetische Rotation
MDpfDr Verm = molekulare Dampfdruckverminderung
M G = Molekulargewicht
M Rf = Molekularrefraktion
M Rot = molekulare optische Drehung
M Sdp Erh = molekulare Siedepunktserhöhung
M Smp Ern = molekulare Schmelzpunktserniedrigung, molekulare Gefrierpunktserniedrigung
M V = Molekularvolum
M W = Molekularwärme
Neutr = Neutralisation
Neutr W = Neutralisationswärme
Oflsp = Oberflächenspannung
Osm Dr = osmotischer Druck
Pot Diff = Potentialunterschied, Potentialdifferenz
Rbg = Reibung, innere Reibung
Rk = Reaktion
Rk Gschw = Reaktionsgeschwindigkeit
Rk W = Reaktionswärme
Rf = Refraktion, Brechungsexponent
Rot = optische Drehung, Drehung
Sdp = Siedepunkt
Sdp Erh = Siedepunktserhöhung
Smp = Schmelzpunkt, Gefrierpunkt
Smp Ern = Schmelzpunktserniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung
Sp = spezifisch (vgl. Atom)
Sp Rf = spezifische Refraktion
Sp Rot = spezifische optische Drehung
Sp V = spezifisches Volum
Sp W = spezifische Wärme
Spektr = Spektrum
T = Temperatur (vgl. Atom)
T K = Temperaturkoëffizient
Umw = Umwandlung
Umw Gschw = Umwandlungsgeschwindigkeit
Umw T = Umwandlungstemperatur
V = Volum (vgl. Atom)
Vrbr W = Verbrennungswärme
Vrdpf W = Verdampfungswärme
Vrsf = Verseifung, Verseifungskonstante, Verseifungsgeschwindigkeit
W = Wärme (vgl. Atom)
Wndrg = Wanderung, Wanderungsgeschwindigkeit
Zucker Inv = Zuckerinversion

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Über den Nachweis von Komplexbildungen bei Säuren mit Hilfe der Isohydrie.

Von

Robert Hofmann.

Vor einiger Zeit beschrieb ich ein Verfahren[1]), welches gestattet, aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuregemischen auf Komplexbildung zu schliessen. Da ich damals bloss einen Fall von Komplexbildung erbringen konnte (Salzsäure—Chromsäure), und die Frage in einem zweiten Falle unentschieden blieb (Jodsäure—Schwefelsäure), so schien es mir wünschenswert, sowohl die letztere Frage zur Entscheidung zu bringen, als auch die Methode wenigstens noch an einem Beispiel zu erproben.

Das Verfahren ist, in Kürze wiederholt, folgendes: Die Gesetze der Isohydrie können nur dann Geltung haben, wenn die beiden Substanzen einander nicht chemisch beeinflussen; daher kann man umgekehrt aus einer Abweichung von diesen Gesetzen bei Säuren auf eine Komplexbildung schliessen. Man kann nun in zweierlei Weise vorgehen. Da es von Säuren, welche miteinander Komplexe bilden, überhaupt keine isohydrischen Lösungen geben wird, so wird man experimentell zeigen müssen, dass ihre Darstellung nicht möglich ist. Diesen Nachweis zu erbringen, wird aber oft schwer und zeitraubend sein; vielleicht wird er auch nicht immer als vollkommen beweisend angesehen werden können. In einem solchen Falle empfiehlt es sich, eine dritte Säure zu Hilfe zu nehmen, welche mit keiner der beiden zu prüfenden einen Komplex bildet, und auf das Gesetz zu prüfen, dass zwei Lösungen, wenn sie einer dritten isohydrisch sind, auch untereinander isohydrisch sein müssen.

Aus den in der frühern Abhandlung dargelegten Gründen beschränkte ich auch diesmal meine Messungen auf mehrfach normale Lösungen. Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt[2]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 584 (1903).

[2]) Auch die Messungen der frühern Abhandlung (loc. cit.) waren bei der gleichen Temperatur ausgeführt worden. Aus Versehen wurde dies damals nicht angegeben.

Ich wandte mich nun zuerst der Frage zu, ob Jodsäure und Schwefelsäure miteinander einen Komplex bilden. Nach Davy und nach Millon[1]) sollten die beiden Säuren Verbindungen eingehen, nach Ditte[2]) dagegen existieren solche Verbindungen nicht (siehe Dammer, Handb. d. anorg. Chem. Bd. I. S. 568).

Ich stellte mir nun wieder die in der frühern Arbeit verwendete Schwefelsäure vom Äquivalentgehalt 4·49 dar, welche damals eine Leitfähigkeit von 0·7081 gezeigt hatte. Der neuerdings bestimmte Wert von 0·7098 stimmt mit dem früher gefundenen in befriedigender Weise überein. Zu dieser Schwefelsäure fand sich nun tatsächlich eine isohydrische Lösung von Jodsäure, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

4·49-äquiv.-norm. H_2SO_4	$\varkappa$ = 0·7098		
2·29-norm. HJO_3	$\varkappa$ = 0·2541		
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. HJO_3	$\varkappa$ = 0·4880[3]),	ber. 0·4820,	Abw. + 1·2%
3·14-norm. HJO_3	$\varkappa$ = 0·2937		
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. HJO_3	$\varkappa$ = 0·4949,	ber. 0·5017,	Abw. — 1·4%.
2·72-norm. HJO_3	$\varkappa$ = 0·2762		
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. HJO_3	$\varkappa$ = 0·4921,	ber. 0·4930	
1 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. HJO_3	$\varkappa$ = 0·3841,	„ 0·3846	
3 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. HJO_3	$\varkappa$ = 0·5999,	„ 0·6014.	

Schwefelsäure und Jodsäure bilden also (bei den angewandten Konzentrationen) keinen Komplex.

Die meiste Aussicht, noch einen Fall von Komplexbildung zu finden, bot mir nach den frühern Erfahrungen die Chromsäure. In Übereinstimmung mit der Bezeichnungsweise in meiner ersten Abhandlung schreibe ich auch hier für Chromsäure H_2CrO_4 und gebe den Äquivalentgehalt dieser Formel entsprechend an, wenn auch in der Lösung nicht CrO_4-, sondern Cr_2O_7-Ionen vorhanden sind.

Am sichersten war zwischen Jodsäure und Chromsäure eine Komplexbildung zu erwarten, da bereits eine Chromjodsäure $CrO_3 . HJO_3 + 2H_2O$ bekannt ist[4]). In der frühern Arbeit hatte ich gefunden[5]), dass mit der 4·49-norm. H_2SO_4 eine Chromsäure von der Leitfähigkeit 0·4619 isohydrisch sei, mit derselben Schwefelsäure ist aber auch, wie oben

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **9**, 400 und **12**, 366.

[2]) Lieb. Ann. **156**, 336.

[3]) Dieser Wert ist der Tabelle auf S. 586 meiner oben zitierten Abhandlung entnommen.

[4]) Berg, Compt. rend. **104**, 1514 und Blomstrand, Journ. f. prakt. Chemie (2) **40**, 330. — Siehe Dammer, Handbuch der anorg. Chemie, III. Bd., S. 543.

[5]) Loc. cit. S. 587.

gezeigt wurde, eine Jodsäure vom Normalgehalt 2·72 isohydrisch. Messungen an den Mischungen dieser Chromsäure- und Jodsäurelösungen mussten demnach eine eventuelle Komplexbildung sofort erkennen lassen.

Bei der Herstellung der Chromsäurelösung von der Leitfähigkeit 0·4619 stellte sich heraus, dass die in meiner frühern Arbeit gemachte Angabe des Gehaltes dieser Säurelösung nicht richtig sein konnte. Ich stellte mir daher die gleiche Lösung mittels Leitfähigkeitsbestimmungen dar und gelangte so zu einer Chromsäurelösung, welche (zufällig) wieder genau die Leitfähigkeit von 0·4619 hatte. Die Bestimmung des Äquivalentgehaltes ergab 3·31 (anstatt 4·8). Die folgende zur Kontrolle gemachte Messung mit der neu hergestellten Chromsäurelösung bewies in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der frühern Messungen, dass man es wirklich mit der der Schwefelsäure isohydrischen Chromsäurelösung zu tun habe.

4·49-äquiv.-norm. H_2SO_4	$\varkappa$ = 0·7098	
3·31 „ H_2CrO_4	$\varkappa$ = 0·4619	
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2CrO_4	$\varkappa$ = 0·5853,	ber. 0·5858.

Die Messung an der Mischung von Chromsäure und Jodsäure ergab folgendes Resultat:

2·72-norm. HJO_3	$\varkappa$ = 0·2762		
3·31-äquiv.-norm. H_2CrO_4	$\varkappa$ = 0·4619		
1 Vol. HJO_3 + 1 Vol. H_2CrO_4	$\varkappa$ = 0·3098,	ber. 0·3691,	Abw. — 16·1%.

Die Mischung zu gleichen Teilen zeigte demnach eine um 16·1% geringere Leitfähigkeit als das berechnete Mittel aus den Einzelleitfähigkeiten. Unzweifelhaft liegt also auch hier, wie bei Chromsäure und Salzsäure, ein Fall von Komplexbildung vor. Es sei auch bemerkt, dass die gefundene prozentische Abweichung in beiden Fällen annähernd die gleiche ist, nämlich 16·9 und 16·1%.

Eine Chromsäure-, welche mit der 2·72-norm. Jodsäurelösung zu gleichen Teilen gemischt das arithmetische Mittel aus den Einzelleitfähigkeiten ergeben würde, konnte ich nicht finden; sowohl eine konzentriertere, als eine verdünntere Chromsäurelösung als die 3·31-norm. ergaben Abweichungen in demselben Sinne, welche aber beide etwas kleiner als die obige waren.

2·72-norm. HJO_3	$\varkappa$ = 0·2762		
H_2CrO_4	$\varkappa$ = 0·5668		
1 Vol. HJO_3 + 1 Vol. H_2CrO_4	$\varkappa$ = 0·3662,	ber. 0·4215,	Abw. — 13·1%
H_2CrO_4	$\varkappa$ = 0·3651		
1 Vol. HJO_3 + 1 Vol. H_2CrO_4	$\varkappa$ = 0·2736,	ber. 0·3207,	Abw. — 14·7%.

Weitere Messungen in dieser Richtung sind nach diesen Ergebnissen aussichtslos, übrigens auch überflüssig, da durch den obigen

Versuch bereits genügend erwiesen ist, dass die Chromsäure- und Jodsäurelösungen dem Gesetze der Isohydrie nicht folgen.

Im folgenden will ich noch einige Versuche an Phosphorsäurelösungen mitteilen. Gerade mit Hilfe dieser Säure hoffte ich noch ein Beispiel für Komplexbildung erbringen zu können. Wenn sich auch diesmal wieder Abweichungen vom Gesetz der Isohydrie feststellen liessen, so ist doch der Nachweis der Komplexbildungen hier nicht so klar wie bei den Versuchen mit Chromsäure. Um ihn nämlich auf dieselbe Weise, wie bisher zu führen, müsste erst eine Säure gefunden werden, welche weder mit der Phosphorsäure, noch mit einer der mit dieser zu vergleichenden Säuren eine Komplexbildung eingeht. Da ich bei Schwefelsäure bisher nie eine solche fand, schien mir diese Säure am zweckmässigsten. Ich fand jedoch, dass Phosphorsäure und Schwefelsäure nicht dem Gesetz der Isohydrie gehorchen; ebenso erging es mir mit Bromwasserstoffsäure. Es scheint also, als ob Phosphorsäure sowohl mit Schwefelsäure, als auch mit Bromwasserstoffsäure in mehrfach normalen Lösungen teilweise Komplexbildungen eingeht. Eine andere Deutung der Tatsache, dass von diesen Säuren isohydrische Lösungen sich nicht darstellen lassen, ist wohl derzeit nicht möglich; ich muss es jedoch als nicht ausgeschlossen bezeichnen, dass andere Einflüsse, z. B. innere Reibung, hier ins Spiel treten könnten, während dies nicht der Fall sein kann, wenn es gelingt, den Beweis so zu führen, wie bei den Versuchen mit Chromsäure.

Die Messungen mit den Phosphorsäurelösungen hatten folgende Zahlen ergeben:

4.49-äquiv.-norm. H_2SO_4	$\varkappa = 0{\cdot}7098$			
8·86 „ H_3PO_4	$\varkappa = 0{\cdot}1600$			
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0{\cdot}4262$[1]),	ber. 0·4349,	Abw.	$-2{\cdot}0\%$
4·86-äquiv.-norm. H_3PO_4	$\varkappa = 0{\cdot}0932$,			
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0{\cdot}4338$,	ber. 0·4015,	Abw.	$+8{\cdot}0\%$.

Die isohydrische Lösung müsste also zwischen diesen beiden Phosphorsäurelösungen liegen.

8·09-äquiv.-norm. H_3PO_4	$\varkappa = 0{\cdot}1484$			
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0{\cdot}4285$,	ber. 0·4291		
1 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0{\cdot}2823$,	„ 0·2887,	Abw.	$-2{\cdot}2\%$
3 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0{\cdot}5733$,	„ 0·5695,	„	$+0{\cdot}7\%$.

Die mit der Schwefelsäure isohydrische Bromwasserstofflösung[2]) ergab folgende Zahlen:

[1]) Siehe die Tabelle in der oben zitierten Abhandlung S. 585.

[2]) Siehe die frühere Abhandlung S. 587.

3·32-norm. HBr	$\varkappa = 0·7497$		
8·09-äquiv.-norm. H_3PO_4	$\varkappa = 0·1484$		
1 Vol. HBr + 1 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0·4500$,	ber. 0·4490	
1 Vol. HBr + 3 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0·2913$,	„ 0·2987,	Abw. — 2·5%
3 Vol. HBr + 1 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0·6068$,	„ 0·5994,	„ + 1·2%.

In beiden Fällen stimmen die Werte der Mischung zu gleichen Teilen mit den berechneten Werten überein, diejenigen der Mischungen in verschiedenen Verhältnissen jedoch nicht. Ich vermutete einen Versuchsfehler und untersuchte daher den Fall Schwefelsäure—Phosphorsäure nochmals genauer, indem ich die Konzentration der Phosphorsäure etwas variierte.

4·49-äquiv.-norm. H_2SO_4	$\varkappa = 0·7098$		
H_3PO_4	$\varkappa = 0·1495$		
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0·4285$,	ber. 0·4296	
1 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0·2828$,	„ 0·2896,	Abw. — 2·3%.

Da die Abweichung von — 2·2 auf — 2·3 zugenommen hat, so müsste sie bei Anwendung einer entsprechend verdünntern Phosphorsäure verschwinden.

4·49-äquiv.-norm. H_2SO_4	$\varkappa = 0·7098$		
H_3PO_4	$\varkappa = 0·1452$		
1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0·4289$,	ber. 0·4275	
1 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. H_3PO_4	$\varkappa = 0·2812$,	„ 0·2863,	Abw. — 1·8%.

Wie man aus den Zahlen ersieht, müsste man noch eine wesentlich verdünntere Phosphorsäure verwenden, um die Abweichung bei der Mischung im Verhältnis 1 : 3 zum Verschwinden zu bringen. Da aber die berechneten Werte für die Mischung zu gleichen Teilen mit dem Verdünnen der Phosphorsäure stark abnehmen, während die gefundenen Werte ansteigen (siehe besonders oben die Messung mit der 4·86-norm. H_3PO_4), so ergibt sich daraus, dass man zu isohydrischen Lösungen nicht gelangen kann.

Dieses Resultat spricht, wie gesagt, für Komplexbildungen; um die Richtigkeit dieses Schlusses zu bestätigen, müsste man eine Säure zu finden trachten, welche mit allen drei Säuren isohydrische Lösungen gibt. Da das Aufsuchen einer solchen Säure (wenn es überhaupt eine gibt) möglicherweise eine sehr langwierige Arbeit sein kann, welche mir nicht durch die Notwendigkeit, meine Methode noch an einem weitern Beispiel zu erproben, gerechtfertigt erschien, habe ich meine Arbeiten hier abgebrochen.

Das Resultat dieser ergänzenden Arbeit wäre demnach in Kürze folgendes:

1. Schwefelsäure und Jodsäure zeigen in mehrfach normalen Lösungen keine Komplexbildung, sondern folgen genau dem Gesetze der Isohydrie.

2. Chromsäure und Jodsäure bilden einen Komplex, denn jene Lösungen beider Säuren, welche derselben Schwefelsäure isohydrisch sind, sind es untereinander nicht.

3. Da von Schwefelsäure und Phosphorsäure und von Bromwasserstoff und Phosphorsäure isohydrische Lösungen nicht dargestellt werden konnten, so muss man auch bei diesen beiden Säurepaaren auf eine (wenn auch weniger weitgehende) Komplexbildung schliessen.

Wien, II. physik. Institut, September 1904.

Über das Verhalten von Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.

Von

J. B. Westhaver.

(Mit 12 Figuren im Text.)

Einleitung.

In gewissen theoretischen Diskussionen des Elektrolyseproblems gehört zu den wesentlichen Bedingungen der Bündigkeit der Schlüsse die Voraussetzung, dass die Elektroden unangreifbar, d. h. von solcher Art sind, dass sie während der Elektrolyse keine bleibende chemische Änderung erleiden. Um dieser Voraussetzung zu genügen, hat man vielfach Platin zum Elektrodenmaterial gewählt, als das widerstandsfähigste Metall des Laboratoriums. Es ist aber durch eine Reihe von verschiedenen Versuchen[1]) evident geworden, dass Platin nicht mehr als unangreifbar gelten kann, wenn es als Anode in sauerer Lösung benutzt wird. In einer Arbeit von Luther und Brislee[2]) ist der Nachweis enthalten, dass Platinanoden während der Elektrolyse von saueren Lösungen eine unzweifelhafte Veränderung erfahren.

Dieselben Autoren fanden bei der Suche nach einem unangreifbaren Anodenmateriale, dass Iridium sich wesentlich anders verhielt als Platin. Diese Tatsache legte eine experimentelle Vergleichung beider Metalle bezüglich ihres anodischen Verhaltens nahe, und die Resultate einer daraufgerichteten, von Herrn Prof. Luther angeregten Untersuchung sind in der nachfolgenden Arbeit enthalten, die sich auf den Vergleich von Anoden aus Platin, Iridium und Rhodium bezüglich ihres Verhaltens bei der Elektrolyse von $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 erstreckt.

Als Vorarbeit der eigentlichen Untersuchung wird in Abschnitt I. eine Vergleichung des Verhaltens von *Pt*-Elektroden verschiedener

---

[1]) Haber und Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 198 u. 329 **18**, 37 (1898). — Ruer, Diese Zeitschr. **44**, 81 (1903). — Schon De la Rive, Compt. rend. **4**, 835 (1837). [2]) Diese Zeitschr. **45**, 216 (1903).

Grösse unternommen, aus der hervorgeht, dass man das Verhalten der Elektrode vollkommen eindeutig aus der Beziehung der Polarisation zur Stromdichte (anstatt zur Stromstärke) beurteilen kann. Ein zweiter Abschnitt enthält Messungen an *Ir*-, *Pt*- und *Rh*-Drahtanoden für grössere, Abschnitt III. und IV. dasselbe für kleinere Stromdichten. In Abschnitt V. werden Messungen an auf Glas aufgebrannten Elektroden aus *Pt* und *Ir* angeführt, die in VI. besprochenen Elektroden waren mit *Ir*-Mohr und *Pt*-Mohr überzogen, Abschnitt VII. endlich bezieht sich auf Messungen der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff—Sauerstoffkette mit *Pt*- und *Ir*-Mohrelektroden und ihres zeitlichen Verhaltens.

Die Arbeit trägt einen rein experimentellen Charakter. Ich enthalte mich absichtlich jedes ausführlichen Vergleichs mit anderweitigen Versuchen und jeglicher theoretischer Auseinandersetzungen. Um letztere zu ermöglichen, müssten die vorliegenden Versuche noch weiter ausgedehnt und vor allem eine Reihe — hier noch nicht mitgeteilter — Beobachtungen und Versuche weiter verfolgt werden.

Das Schema der experimentellen Messungen war bis auf einige Abänderungen, die besonders motiviert werden, im allgemeinen das bei Ermittlung der Zersetzungsspannungskurven übliche. Die Vegrleichung der verschiedenen Metalle erfolgte durch Benutzung als Anoden unter verschiedenen Stromdichten von bekannter Grösse und Bestimmung der Potentialunterschiede der Anoden gegen eine konstante Wasserstoffelektrode, die in die gleiche H_2SO_4-Lösung tauchte. Als Stromdichte δ soll die Stromstärke I in Ampère dividiert durch die allseitige Normalprojektion der Elektrode verstanden werden[1]). Den Unterschied des Potentials der Anode gegen das der Hilfselektrode werde ich als Anodenspannung ε bezeichnen.

Es ist wohlbekannt, dass nach Anlegung einer elektromotorischen Kraft an eine Zersetzungszelle zunächst ein verhältnismässig starker Strom den Kreis durchfliesst, der aber, anfangs schnell, dann immer langsamer, asymptotisch zu einem untern Grenzwerte absinkt. Dieser Umstand erschwert die Wahl unter den zu vergleichenden Messungsresultaten und ist bei Ausführung der Versuche häufig in der Weise berücksichtigt worden, dass man bei jeder Messungsreihe nach jeder Änderung der angelegten elektromotorischen Kraft eine bestimmte gleiche Zeit, z. B. eine oder fünfzehn Minuten, wartete, bevor man die Ablesung

[1]) Bei platinierten Elektroden z. B. ist unter der Stromdichte die Stromstärke dividiert durch die Gesamtoberfläche des glatten Trägers der Platinierung verstanden.

machte. Gegen dieses Verfahren lässt sich der Einwand erheben, dass die Stromänderung durchaus nicht in einem Gebiete der Messungen ebenso schnell erfolgt als in jedem andern, d. h. ein Teil der Messungen entspricht dem Zustande annähernd erreichter Konstanz des Stromes, während dies bei einem andern Teile nicht der Fall ist. Das Gleiche kann man von Boses[1]) Methode sagen, die mit kontinuierlicher Änderung der angelegten elektromotorischen Kraft arbeitet.

Dagegen bietet der stationäre Zustand bei der Elektrolyse in mancher Hinsicht einfachere Verhältnisse für die theoretische Deutung dar, da hier eine Variable — die Zeit — verschwunden ist. Ich habe mich bemüht, stets diesen zeitlich stationären Zustand nach Möglichkeit zu realisieren.

Anfangs verfuhr ich zu diesem Zwecke derart, dass ich wartete, bis die Änderung des Stromes nicht mehr als 5% in zehn Minuten betrug, bei den in III., IV., V. und VI. besprochenen Messungen, wo bei praktisch konstantem Strome sich die Polarisation stark änderte, wurde gewartet, bis die Anodenspannung in einer halben Stunde nicht mehr als ein Millivolt variierte. Derartige Messungen sind sehr mühsam, bisweilen bedurfte es mehr als eine Woche, ehe der stationäre Zustand mit diesem Grade der Annäherung hergestellt war, ohne dass ich sicher sein konnte, dass der stationäre Zustand wirklich erreicht war.

Um den Einfluss der Diffusion gleichmässig zu machen, wurde die im Anodenraume befindliche Flüssigkeit dauernd gerührt. Ferner wurde, um bei möglichst definiertem Zustande der Lösung zu arbeiten, ein Teil der Versuche unter Durchleiten von Sauerstoff vorgenommen. Es stellte sich indessen im Verlauf der Versuche heraus, dass weder Rühren, noch Durchleiten von Sauerstoff einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten der Anode ausübt.

Die Untersuchung der Anodenseite sollte wesentlich einfacher sein als die der Kathodenseite, insofern als hier die von Cottrell[2]) betonte Depolarisation durch Luftsauerstoff nicht in Frage kommt. Trotzdem deuteten gewisse Erscheinungen auf Depolarisation durch irgend ein Reduktionsmittel hin. Es wurde daher bei den Messungen in Abschnitt V. versucht, eine von etwaigen reduzierenden Stoffen möglichst freie Schwefelsäure zu verwenden. Ferner kamen bei einer Reihe von Versuchen besondere Vorsichtsmassregeln zur Anwendung, um den Übertritt des kathodisch entwickelten Wasserstoffs in das Anodengefäss zu verhindern (s. w. u.).

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 153 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. 42, 385 (1903).

Die Anoden waren stets vollständig in die Lösung eingetaucht (vgl. Seite 84).

Die graphische Darstellung.

Zur Erleichterung der Übersicht über die Messungen wurde die übliche graphische Methode in Anwendung gebracht, und zwar wurden die Punkte mit den gemessenen Stromdichten δ als Ordinaten und den entsprechenden Anodenspannungen ε als Abszissen aufgetragen. Die durch diese Punkte gelegte Interpolationskurve bildet die „Zersetzungsspannungskurve".

Über den Habitus solcher Kurven liegen zwei einander entgegengesetzte Ansichten vor. Nach der einen[1]) soll die Kurve eine kontinuierliche Krümmung zeigen und eine analytische Beziehung darstellen, welche von den kleinsten Werten der Polarisation bis zu dem durch stärkere Elektrolyse bewirkten Auftreten einer neuen Phase gilt.

Nach der andern Ansicht[2]) besteht eine solche Kurve, auch in Gebieten, die keinem Auftreten neuer Phasen entsprechen[3]), aus einzelnen Teilen, die sich in mehr oder weniger scharf definierbaren Punkten, den „Knickpunkten", schneiden. Die Abszisse eines solchen Punktes soll bei gegebener Temperatur für denselben Elektrolyten und dasselbe Elektrodenmaterial bestimmt und unabhängig von den Versuchsbedingungen sein[4]). Eine Variation der Versuchsbedingungen soll nur den Effekt haben, dass die „Schärfe" des „Knickpunktes" verändert wird, ohne dass dessen Abszisse (Elektrodenspannung) eine Veränderung erleidet. Ferner sollen die verschiedenen Teile der Kurve nicht nur quantitative Änderungen der gemessenen Grössen darstellen, sondern auch qualitativ verschiedene Vorgänge andeuten. Die erste solche Annahme rührt meines Wissens von Pellat[5]) her, der behauptete, dass die starke Krümmung seiner Wasserzersetzungskurve mit dem Anfange sichtbarer Zersetzung zu-

---

[1]) Wiedeburg, Wied. Ann. **51**, 302 (1894); Diese Zeitschr. **14**, **175** (1894) und die dort zitierten Autoren. — Gockel, Diese Zeitschr. **32**, 607; **34**, 295 (1900).

[2]) Le Blanc, Diese Zeitschr. **8**, 299 (1891). — Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355 (1898). — Bose, loc. cit. — Nernst, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547 (1898).

[3]) Th. Wulf, Diese Zeitschr. **48**, 87 (1904).

[4]) Nach Cottrell (Diese Zeitschr. **42**, 385. 1903) ist diese Konstanz der Elektrodenspannung beim „Knickpunkt" zum mindesten bei kathodischen Zersetzungskurven durch die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff im Elektrolyten bedingt. Die Versuchsbedingungen werden (von allen Forschern) stets so gewählt, dass der durch Reduktion des gelösten Sauerstoffs bedingte Strom unter die Empfindlichkeitsgrenze des verwendeten Strommessers fällt.

[5]) Compt. rend. **108**, **1738** (1889).

sammenfalle. In den letzten Jahren hat man auf Grund dieser Ansicht aus der Lage der Knickpunkte sehr weitgehende Schlüsse gezogen.

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass Helmholtz[1]) zuerst aus theoretischen Gründen behauptete, dass unterhalb einer gewissen elektromotorischen Kraft Wasserzersetzung nicht stattfinden könne, später aber zu der Ansicht kam, dass beliebig kleine elektromotorische Kräfte genügen, gasfreies Wasser zu zersetzen.

Die in der nachfolgenden Arbeit gegebenen Kurven zeigen, dass bei der Elektrolyse von $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 die „theoretischen" Knickpunkte bei 1·08, bzw. 1·67 Volt de facto nicht erkennbar sind, bzw. dass man durch passende Wahl der Masseinheiten an jeder beliebigen Stelle der Zersetzungsspannungskurve einen „Knickpunkt" haben kann. Dagegen scheint bei ca. 1·45 Volt ein von den Masseinheiten unabhängiger wahrer Knickpunkt aufzutreten. Die weitere Besprechung mag bis nach Mitteilung der Versuchsergebnisse verschoben werden.

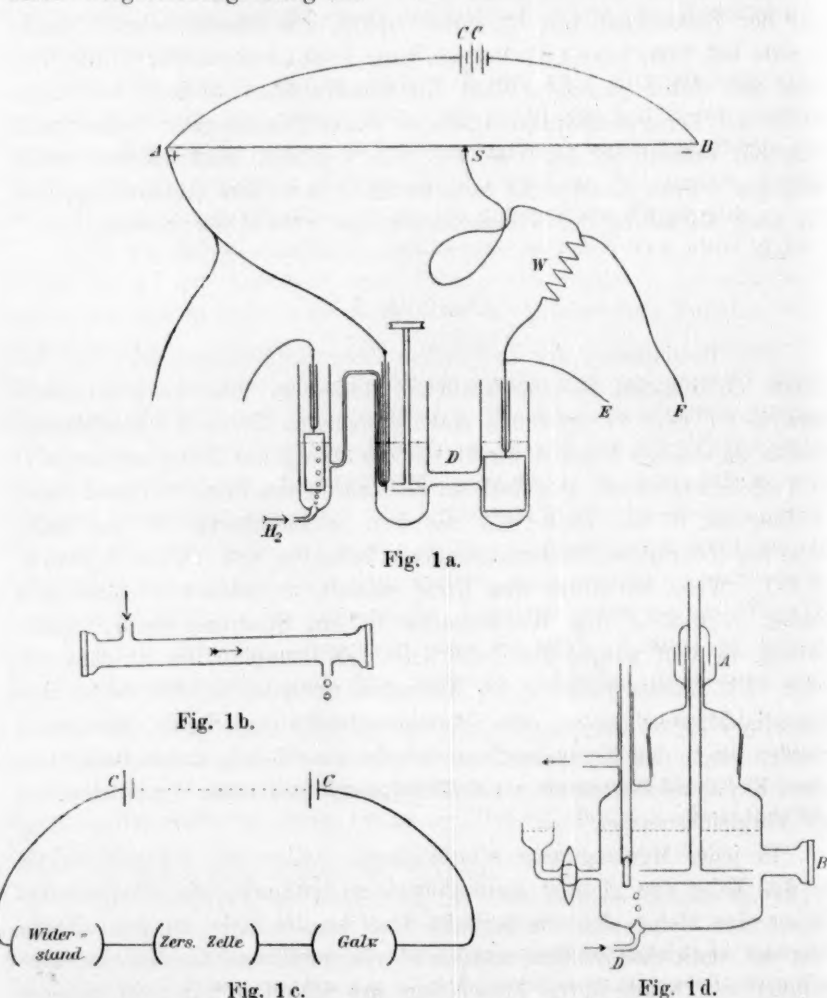
Abschnitt I.

Zur Bestimmung der anodischen Zersetzungsspannungskurven benutzte ich zunächst die gebräuchlichen Methoden. Eine Akkumulatorenbatterie CC (Fig. 1) war durch einen gespannten Draht AB geschlossen, dessen anodisches Ende A direkt mit der Anode der Zersetzungszelle D in Verbindung stand. Die Kathode der Zelle kommunizierte durch einen Widerstand W von 1000 Ohm mit dem Schleifkontakte S. Auf jeder Seite des H-förmigen Zersetzungsgefässes befanden sich 100 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4. Wenn ein Strom den Kreis passiert, so entsteht zwischen den Enden E und F des Widerstandes W ein Spannungsabfall, dessen Grösse, in Volt ausgedrückt, die Anzahl Milliampère des Stromes anzeigt. Die Anodenspannung ist, wie schon erwähnt, gegeben durch ihre Potentialdifferenz gegen eine Wasserstoffelektrode. Beide Messungen wurden nach der Kompensationsmethode ausgeführt, unter Benutzung eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument und eines Westonelements als Vergleichsnormal.

In jeder Messungsreihe wurde durch Stellen des Schleifkontaktes in die Nähe von A und darauffolgendes Schliessen des Stromkreises zuerst eine kleine elektromotorische Kraft an die Zelle angelegt. Nachdem der stationäre Zustand annähernd eingestellt und die Messung ausgeführt war, wurde durch Verschieben des Schleifkontaktes die primäre

[1]) Gesammelte Abhandl. I, 873; III, 92.

elektromotorische Kraft vergrössert, der stationäre Zustand wieder abgewartet, gemessen, und so fort. Bei jeder angelegten elektromotorischen Kraft wurde in bestimmten Intervallen die Stromstärke bestimmt. Wenn diese bei konstanter Primärspannung in zehn Minuten sich weniger als 5 % änderte, wurde sie als konstant und der Zustand als stationär angesehen. Die für die Erreichung dieses Zustandes erforderliche Zeit hängt aber von der angelegten Spannung und in hohem Masse von deren Vergrösserungsbetrag ab.



Mit dem beschriebenen Apparate wurde zuerst eine Versuchsreihe mit Platinanoden von folgenden Grössen gemacht.

1. Blech von ca. 100 qcm Gesamtoberfläche (dieser Versuch wurde in einem grossen Becherglase ausgeführt);

2. Blech von ca. 4 qcm Gesamtoberfläche;

3. Draht von 0·2 mm Dicke und ca. 0·06 qcm Oberfläche.

Als Kathode diente ein platiniertes Platinblech von 40 qcm Oberfläche. Die Resultate enthält Tabelle 1, die entsprechenden Kurven sind in Fig. 2 gegeben.

Tabelle 1.

Blech, 100 qcm		Blech, 4 qcm		Drahtspitze	
ε	I	ε	I	ε	I
0·95	0	1·58	0·2	1·83	0
1·01	0·2	1·65	0·6	1·89	0·5
1·33	0·3	1·69	1·8	1·93	1·0
1·55	0·6	1·72	2·6	1·96	1·8
1·62	4·4	1·74	3·4	1·99	3·2
1·63	6·4	1·76	4·8	2·01	3·8
1·65	9·8	1·79	7·6	2·04	8·0
1·67	13·6	1·83	10·2	2·07	14·6
1·70	24·8	1·86	15·0	2·08	22·8
1·72	41·6	1·90	28·0	2·10	43·0
1·75	7·68	1·93	42·2	2·13	85·2

ε in Volt I in 10^{-5} A.

Nach der Figur könnte es scheinen, dass hier ein Zersetzungspunkt bei $\varepsilon = 1·6$ Volt, ein anderer in der Nähe von 1·8 Volt, ein dritter nahe bei 2·0 Volt liegt. Die Verschiedenheit der Kurven ist aber nur scheinbar und verursacht durch die Grössenverschiedenheit der Anoden. Um dies klar zu machen, denke man sich die grosse Elektrode in etwa 25 einzelne kleinere geteilt, die sämtlich parallel geschaltet sind; dann beträgt die Stromstärke für jede von diesen sechs, wenn die Gesamtstromstärke bei einem gegebenen ε von etwa 1·8 Volt sich auf 150 beläuft, d. h. wir würden eine Kurve erhalten, deren sämtliche

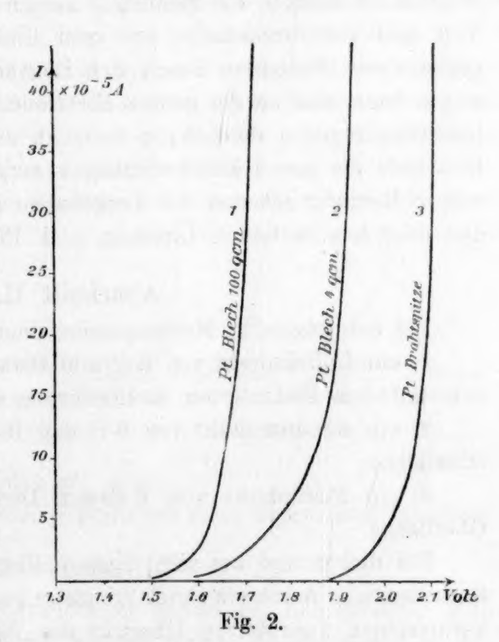


Fig. 2.

Ordinaten 25 mal kleiner wären. Ich finde nun bei vielen Messungen, dass Multiplikation der Ordinaten jeder gefundenen Zersetzungskurve eine neue Kurve hervorbringt, deren Abszissen sich von den alten um einen konstanten Betrag unterscheiden; mit andern Worten, die Kurve ist ohne wesentliche Formänderung nach links verschoben, d. h. der Ort stärkster Krümmung, der „Zersetzungspunkt", kann beliebig nach rechts oder links verschoben werden, je nach der Grösse der Anode. Das ist gerade so viel, als wenn zur Messung der Stromstärke Instrumente von verschiedener Empfindlichkeit benutzt werden, oder: abgesehen von etwaigen Änderungen der Diffusionsbedingungen usw. kann man ohne Änderung der Resultate die Elektrode auf ihren hundertsten Teil reduzieren, wenn man die Empfindlichkeit des Strommessers gleichzeitig verhundertfacht. Daraus ergibt sich, dass dieselben Versuchsergebnisse, je nach dem Massstabe der graphischen Darstellung, zu beliebig vielen Zersetzungspunkten führen können. Dagegen kann man verschiedene Versuche in denselben Masseinheiten darstellen und daraus richtige Schlüsse auf das Verhalten der verschiedenen Anodenmetalle ziehen.

Es wird daher im folgenden für den Zweck, vergleichbare Resultate zu erhalten und die Ergebnisse der Untersuchungen allgemein vergleichen zu können, die Beziehung zwischen der Elektrodenspannung in Volt und der Stromstärke pro qcm Elektrodenfläche benutzt. Auch gegen dieses Verfahren lassen sich Einwände erheben, wenn man nicht zeigen kann, dass an der ganzen Elektrodenfläche überall dieselbe Potentialdifferenz gegen die Lösung herrscht, und dass die Stromdichte ebenfalls über die ganze Elektrodenfläche konstant ist. Hierbei wird auch ausser Betracht gelassen die Vergrösserung der Oberfläche durch Rauheit oder fein verteilten Überzug, z. B. Platinmohr.

Abschnitt II.

Bei der folgenden Messungsreihe dienten als Anoden:

1. ein Iridiumdraht von 0·85 mm Dicke und 0·48 qcm w i r k s a m e r, d. h. mit dem Elektrolyten in Berührung stehender Oberfläche;

2. ein Rhodiumdraht von 0·75 mm Dicke und 0·49 qcm wirksamer Oberfläche;

3. ein Platindraht von 0·80 mm Dicke und 0·41 qcm wirksamer Oberfläche.

Bei diesen und bei allen spätern Versuchen wurden Anoden- und Kathodenraum durch ein Stück Tonplatte getrennt, um den durch Rühren verursachten konvektiven Übertritt des Wasserstoffs aus einem Raume in den andern zu vermeiden. Die Messungsergebnisse zeigt Tabelle 2,

und die entsprechenden Kurven sind aus Fig. 3 zu ersehen. δ bedeutet Ampère $\times 10^{-5}$ pro qcm Elektrodenoberfläche, ε die Spannungsdifferenz in Volt gegen die Wasserstoffelektrode.

Tabelle 2.

Ir-Drahtanode		*Rh*-Drahtanode		*Pt*-Drahtanode	
ε	δ	ε	δ	ε	δ
1·40	0·2	1·60	0	1·59	0·2
1·46	0·5	1·66	1·2	1·70	0·4
1·53	2·4	1·70	3·8	1·77	0·9
1·55	6·0	1·75	11·5	1·85	2·1
1·57	13·4	1·78	20·0	1·93	4·6
1·59	26·4	1·80	20·8	1·97	7·2
1·61	47·8	1·86	26·8	2·05	14·8
1·63	73·0	1·91	44·0	2·13	30·8
1·65	109·6	1·95	90·4	2·16	68·4

ε in Volt δ in 10^{-5} A/qcm

Ein Vergleich der Kurven zeigt, dass bei gegebenen Stromdichten Iridium viel weniger polarisiert wird als Rhodium, und dieses wieder weniger als Platin. Bei dieser Messungsreihe waren die drei Zellen parallel verbunden, so dass die angelegte elektromotorische Kraft für alle drei dieselbe war. Blasenbildung trat an Iridium immer früher ein als bei Rhodium und bei diesem früher als bei Platin; *Ir* brauchte ca. 1·55 Volt Polarisation, *Rh* ca. 1·68, *Pt* ca. 1·75. In allen Fällen betrug die Stromdichte zwischen 10 und 100 Mikroampère pro qcm.

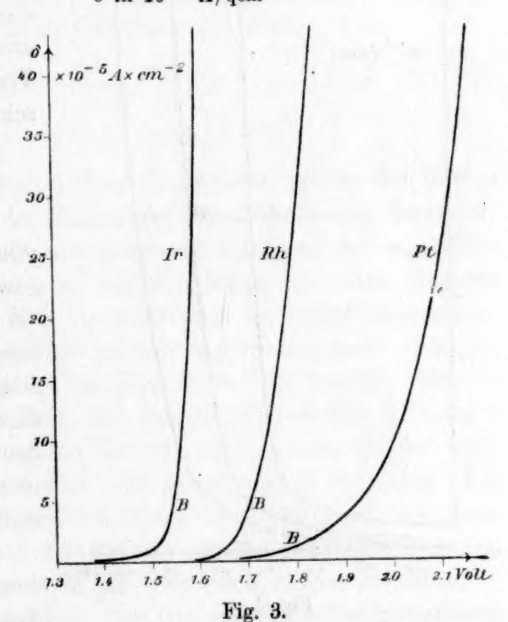


Fig. 3.

Die Wiederholung der Versuche bestätigte diese allgemeinen Resultate.

Abschnitt III.

Ein d'Arsonvalsches Galvanometer diente bei der nächsten Messungsreihe als Strommesser, die Anoden waren dieselben wie in Abschnitt II. Die Tabelle 3 und Fig. 4 zeigen die Ergebnisse.

Tabelle 3.

Ir-Draht		*Rh*-Draht		*Pt*-Draht	
ε	δ	ε	δ	ε	δ
1·00	0·6	1·17	0·8	1·19	0·1
1·07	1·0	1·23	1·0	1·25	0·2
1·13	1·4	1·28	1·1	1·32	0·2
1·20	1·8	1·34	1·1	1·38	0·3
1·26	2·3	1·45	1·9	1·46	0·8
1·32	2·6	1·54	4·1	1·54	1·9
1·38	3·2	1·59	10.9	1·61	4·0
1·46	5·2	1·62	24·2	1·68	8·3
1·48	8·7	1·66	41·2	1·74	20·0
1·50	12·9	1·71	91·7	1·78	36·8
1·52	30·0	1·75	130	1·83	79·6

ε in Volt δ in 10^{-7} A./qcm

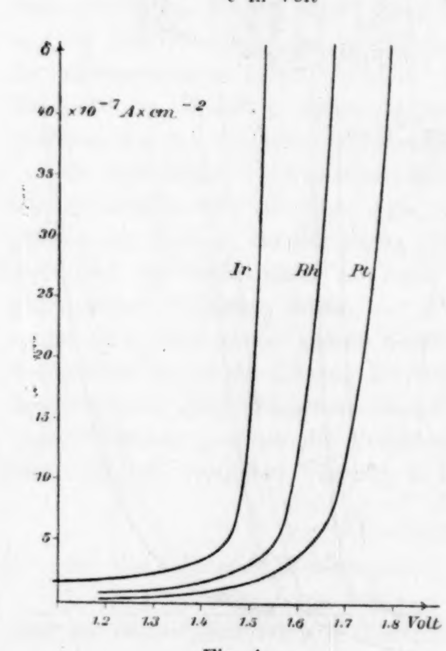


Fig. 4.

Die Einstellung erfolgt in diesem Gebiete sehr langsam, und die Resultate verschiedener Versuche erwiesen sich etwas schwankend.

Abschnitt IV.

Bei dem Versuche, ein empfindlicheres Galvanometer anzuwenden, um die Elektroden bei noch geringern Stromdichten vergleichen zu können, ergaben sich insofern sehr wenig befriedigende Resultate, als verschiedene unabhängige Messungen untereinander sehr stark differierten.

Da der Gedanke nahelag, dass vielleicht durch eine Diffusion von Wasserstoff von der Kathode her eine Störung bewirkt werde, schaltete ich zwischen Anoden- und Kathodenraum ein Zwischengefäss ein, das nach beiden Seiten hin durch Tonplatten abgeschlossen und während der Versuche von einem langsamen Strome $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 durchflossen wurde (vergl. Fig. 1 b).

Die Ergebnisse wurden jedoch hiernach nicht günstiger, auch nicht durch Anwendung verschiedener „unpolarisierbarer" Kathoden wie *Cu*

in $CuSO_4$, Cd in $CdSO_4$, grosse platinierte Platinkathode mit und ohne Zusatz von Ferrilösung; immer zeigten sich zu verschiedenen Zeiten grosse Differenzen in den Messungen.

Weiterhin kam die Möglichkeit in Betracht, dass der Fehler in der Versuchsanordnung selber begründet sei, entsprechend der folgenden Überlegung.

Wenn δ die Stromdichte, w die Elektrodenoberfläche, i die Stromstärke, E die angelegte Spannung, ε die entstehende elektromotorische Gegenkraft, W den Totalwiderstand bedeutet, so haben wir:

$$\delta = \frac{i}{w} = \frac{E - \varepsilon}{W . w}. \tag{1}$$

Es bedurfte nun zur Erzeugung eines einigermassen konstanten Stromes von 10^{-8} Ampère einer angelegten Spannung von ca. 0·6 Volt. während der Widerstand des Stromkreises 1000 Ohm nicht wesentlich überstieg. Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (1) wird:

$$10^{-8} = \frac{0{\cdot}6 - \Sigma\varepsilon}{10^3},$$

$$\Sigma\varepsilon = 0{\cdot}6 - 10^{-5} = 0{\cdot}59999 \text{ Volt.}$$

Wenn nun die elektromotorischen Gegenkräfte infolge der Stromeinwirkung ansteigen, und die Einstellung eines stationären Zustandes nicht sogleich erfolgt, so muss eine plötzliche Änderung der angelegten Spannung um 10^{-5} Volt genügen, um den Strom auf seine doppelte Stärke zu erhöhen oder auf Null zu reduzieren. So kleine Änderungen des Potentials konnte ich aber nicht messen und vermag nicht zu sagen, ob ihr Auftreten wahrscheinlich ist oder nicht. Es leuchtet indessen ein, dass es bei der Feststellung des Verhältnisses zweier Grössen A und B nicht zweckmässig ist, eine Methode anzuwenden, die mit einer sehr kleinen Änderung von A eine sehr grosse von B verbindet. Die mit der besprochenen Methode erhaltenen Resultate sind nur dann brauchbar, wenn der Beweis des Fehlens solcher Schwankungen von E oder $\Sigma\varepsilon$ geführt ist, oder wenn $\Sigma\varepsilon$ wesentlich kleiner als E ist.

Es mag hier erwähnt werden, dass bei der Schleifkontaktmethode sich Anode und Kathode in verschiedener Weise einstellen, denn da das Kathodenpotential beim Stromdurchgange schneller steigt als das der Anode, so muss die Kathode sich im letzten Teile der Einstellung verhalten, als wenn sie vorher überpolarisiert worden wäre, die Anode aber stellt sich stets von unten ein.

Diese störenden Umstände verlieren in dem Masse an Bedeutung, als man den Widerstand W vergrössert. Dann muss die angelegte

Spannung eine entsprechende Vergrösserung erfahren, und da dann der gespannte Draht mit Schleifkontakt nicht mehr brauchbar ist, so wurde folgende Versuchsanordnung gewählt.

Die elektromotorische Kraft der Batterie *CC* (Fig. 1c) konnte durch Einschalten von Akkumulatoren von 2 bis 24 Volt variiert werden und der Widerstand *W* von ca. $5 . 10^8$ bis ca. $5 . 10^5$ Ohm. Dieser bestand aus Kapillarröhren, die mit Mannit-Borsäurelösung[1]) gefüllt, mit Platinelektroden versehen und so geordnet waren, dass die einzelnen Widerstände ungefähr nach Potenzen von 2 stiegen.

Diese Methode bietet den Vorteil, dass der Strom immer sehr konstant ist, und weiter den, dass eine Akkumulatorenbatterie für Versuche von mehrern Monaten Dauer ohne Wechsel ausreichte. Nachteilig ist dagegen, dass gerade wegen der Schwäche des Stromes die Einstellung der Polarisation zuerst sehr langsam erfolgt. Ich wartete eine Woche, um die erste Messung zu machen. Bei grösserer Stromstärke erfolgt die Einstellung schneller. Mit dieser Anordnung brauchte ich mehr als zwei Monate für eine Messungsreihe, die in Tabelle 4, graphisch in Fig. 5a und b enthalten ist. Die Anoden waren wieder die drei beschriebenen Drähte, die Zersetzungsgefässe befanden sich hintereinander in demselben Kreise.

Tabelle 4.

Ir-Draht		*Rh*-Draht		*Pt*-Draht	
ε	δ	ε	δ	ε	δ
0·80	0·09	0·80	0·08	0·78	0·09
0·84	0·18	0·82	0·17	0·80	0·21
1·04	0·27	—	—	—	—
1·28	0·67	0·88	0·66	1·06	0·83
1·44	1·49	1·12	1·47	1·24	1·82
1·48	4·45	1·40	4·4	1·45	5·09
1·50	8·3	1·48	8·2	1·54	10·3
1·52	16·2	1·58	16·0	1·63	20·3
1·53	37·5	1·64	37·2	1·71	56·0
1·54	61·6	1·67	61·0	1·75	77·0
—	—	1·71	121	1·83	242

ε in Volt δ in 10^{-7} A./qcm

Es zeigt sich, dass für geringe Stromstärken von den drei Metallen *Rh* am schwersten und *Ir* am leichtesten polarisiert wird. Wenn aber das Experiment in umgekehrter Richtung, d. h. mit stufenweise abnehmender Stromstärke fortgesetzt wurde, verliefen die Kurven anders als vorher, was wahrscheinlich so zu deuten ist, dass die Einstellung

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen S. 37.

des stationären Zustandes für die geringern Stromstärken tatsächlich noch nicht erreicht war. Teils diesem Umstande, teils den veränderten Versuchsbedingungen ist wohl der Unterschied zwischen Tabelle 3 und 4 zuzuschreiben.

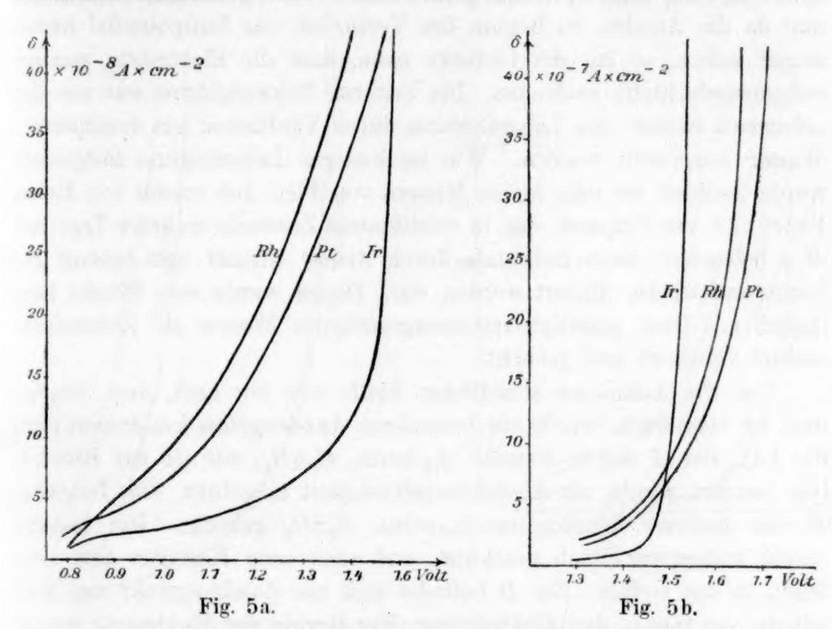


Fig. 5a. Fig. 5b.

Wenn bei so schwachen Strömen die Polarisation mit einer chemischen Zersetzung gemäss **Faradays** Gesetz in Zusammenhang steht, so zeigt die Rechnung, dass für eine Stromdichte von 10^{-8} Ampère pro qcm die Menge des pro Tag gebildeten (einwertigen) Zersetzungsproduktes in Gasform unter Atmosphärendruck eine Schicht von 0·2 mm Dicke bilden würde. Diese Menge würde zum Teil in den Elektrolyten fortdiffundieren, zum andern Teile in der Elektrode okkludiert werden. Daher wäre vielleicht eine Zeit von viel mehr als eine Woche nötig, bis die Elektrode eine konstante Polarisation erreicht.

Abschnitt V.

Es war zu vermuten, dass die von der Okklusion herrührende Verzögerung der Einstellung sich eventuell durch die Anwendung möglichst dünner Elektroden vermeiden liesse. Zu diesem Zwecke eignen sich in erster Linie die auf Glas aufgebrannten Metallspiegel. Solche Elektroden aus *Ir* und *Pt* wurden für die folgende Messungsreihe in Anwendung gebracht.

Es war eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit der zuletzt mitgeteilten Messungsreihe, dass die Potentialdifferenz aller Elektroden gegen die Wasserstoffnormalelektrode anfangs ca. 0·8 Volt betrug. Da die Spannung der H_2—O_2-Kette grösser als 1 Volt gefunden worden ist, und da die Anoden zu Beginn des Versuches das Luftpotential hätten zeigen sollen, so lag der Gedanke nahe, dass die Elektrolyte gewisse reduzierende Stoffe enthielten. Die benutzte Schwefelsäure war aus der „chemisch reinen" des Laboratoriums durch Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt worden. Wie im hiesigen Laboratorium festgestellt wurde, enthielt sie sehr kleine Mengen von Blei. Ich erhielt von Herrn Petrenko ein Präparat, das in verdünntem Zustande mehrere Tage mit H_2S behandelt, dann mehrmals durch Asbest filtriert und hierauf gekocht und wieder filtriert worden war. Dieses wurde eine Woche lang täglich mit Ozon gesättigt, mit ozongesättigtem Wasser auf Zehntelnormalität verdünnt und gekocht.

Um die Aufnahme schädlicher Stoffe aus der Luft, dem Stopfen usw. zu vermeiden, wurde ein besonderes Anodengefäss konstruiert (vgl. Fig 1d). Bei A wurde dieselbe $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4, wie sie zur Elektrolyse benutzt wurde, als Abdichtungsflüssigkeit eingefüllt. Die Tonplatte B war mehrere Stunden in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 gekocht. Die Lösung wurde immer vor Staub geschützt, und auch beim Einfüllen kam kein Staub in das Gefäss. Bei D befindet sich ein Zuleitungsrohr zur Einleitung von Gas in den Elektrolyten. Vor Beginn der Elektrolyse wurde etwa zwei Stunden zum Zwecke gleichförmiger Sättigung der Lösungen elektrolytisch entwickelter und durch erhitzten Palladiumasbest gereinigter Sauerstoff eingeleitet. Die Lösungen wurden während der ganzen Messung lebhaft gerührt. Tabelle 5, resp. Fig. 6a und b zeigen die Resultate.

Tabelle 5.

Ir aufgebrannt				***Pt* aufgebrannt**			
ε	δ	ε	δ	ε	δ	ε	δ
0·88	0·14	1·34	12·8	0·73	0·16	0·96	14·2
0·88	0·35	1·41	22·7	0·73	0·39	1·04	25·2
0·89	1·09	1·45	49·0	0·75	1·21	1·16	54·4
0·91	1·75	1·47	81·2	0·77	1·94	1·34	90·2
0·92	2·36	1·48	14·3	0·78	2·62	1·50	159
0·99	3·78	1·50	24·1	0·81	4·20	1·62	268
1·26	7·32	—	—	0·89	8·13	—	—

ε in Volt δ in 10^{-8} A. / qcm

Wiederum sind die Potentiale anfangs weit niedriger als der theoretische Wert 1·08 Volt. Das Experiment wurde daher wiederholt mit H_2SO_4, die aus SO_3 hergestellt war. Dieses SO_3 hatte Herr Prof.

Bodenstein mit besonderer Sorgfalt nach dem Platinkontaktverfahren aus SO_2 und O_2 bereitet. Die verdünnte H_2SO_4 wurde, wie oben, zum Zwecke der Befreiung von etwaigen reduzierenden Stoffen mit Ozon behandelt. Die Elektroden wurden vor dem Gebrauch ungefähr eine

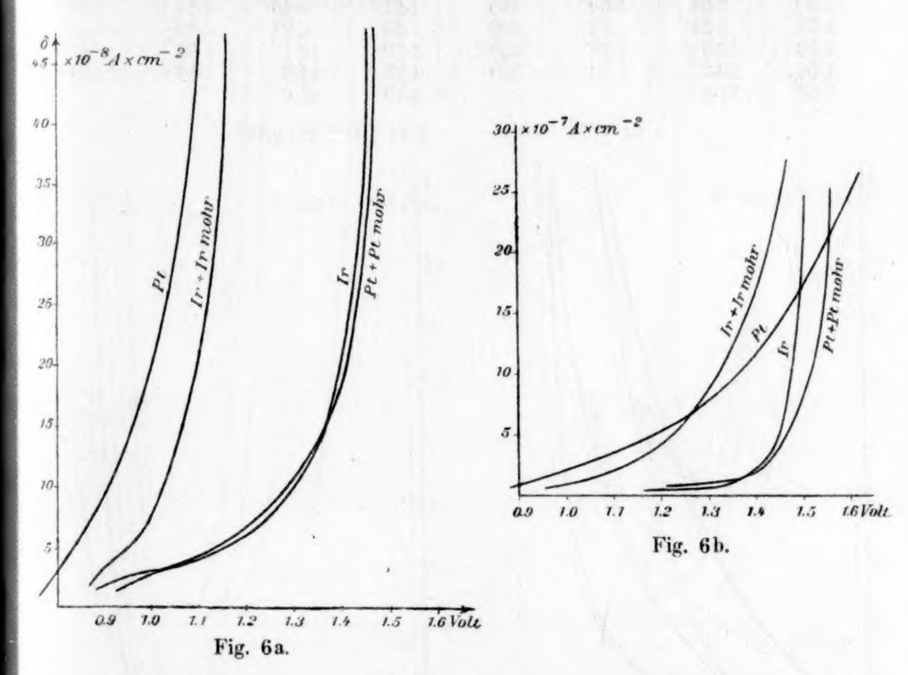


Fig. 6a.

Fig. 6b.

Stunde lang in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 ausgekocht. Der Versuch wurde bis in das Gebiet grösserer Stromstärken fortgesetzt, unter Anwendung von drei Akkumulatoren und einem gewöhnlichen Widerstandskasten von 20000 Ohm. Die Resultate sind aus den Tabellen 6 und 7, sowie aus den Figg. 7 und 8 zu ersehen.

Die ε liegen zu Anfang wieder unterhalb 1 Volt.

Tabelle 6.

Ir aufgebrannt				*Pt* aufgebrannt			
ε	δ	ε	δ	ε	δ	ε	δ
0·94	1·05	1·39	13·3	0·81	1·18	1·09	14·9
0·96	1·72	1·43	22·0	0·83	1·94	1·32	24·8
1·02	2·33	1·45	48·4	0·88	2·63	1·42	54·5
1·15	3·50	1·47	77·5	0·88	3·94	1·50	87·5
1·31	7·58	1·48	15·3	0·89	8·55	1·56	173

E in Volt δ in 10^{-8} A./qcm

Tabelle 7 (Fortsetzung von Tabelle 6).

Ir aufgebrannt				*Pt* aufgebrannt			
ε	δ	ε	δ	ε	δ	ε	δ
1·50	3·04	1·60	155	1·61	3·43	1·84	175
1·51	5·51	1·63	300	1·65	6·21	1·88	339
1·53	16·9	1·68	605	1·70	19·1	1·93	681
1·54	39·3	1·70	969	1·75	44·3	1·97	1080
1·57	77·8	—	—	1·79	87·6		—

ε in Volt δ in 10^{-6} A. / qcm

Fig. 7a.

Fig. 7b.

Bei Wiederholung des Experiments nach abnehmenden Stromdichten ergab sich, dass der stationäre Zustand im Falle des Iridiums sehr nahe erreicht gewesen war, indem die beiden Kurven sehr nahe zusammenfielen. Das Platin dagegen zeigte eine sehr deutlich ausgeprägte Hysteresis, dergestalt, dass die absteigende Kurve gänzlich rechts von der Iridiumkurve lag. Allerdings sank die Polarisation des *Pt* zuletzt bei den kleinsten Stromdichten wieder unter 1 Volt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die kleinere Polarisation des Platins im Vergleich zum Iridium im Gebiete der kleinern Stromdichten so zu erklären ist, dass das *Pt* noch weit vom stationären Zustande entfernt war. Die Versuche würden dann zeigen, dass für sehr kleine Stromdichten bei kurzer

Versuchsdauer das *Pt* weniger polarisierbar ist als *Ir*, in Experimenten von sehr langer Dauer dagegen endlich einen Zustand höherer Polarisation erreichen kann. Allerdings habe ich stets gefunden, dass die Kurven für beide Metalle bei zunehmenden Stromdichten einander bei etwa $\varepsilon = 1{\cdot}45$ Volt schneiden.

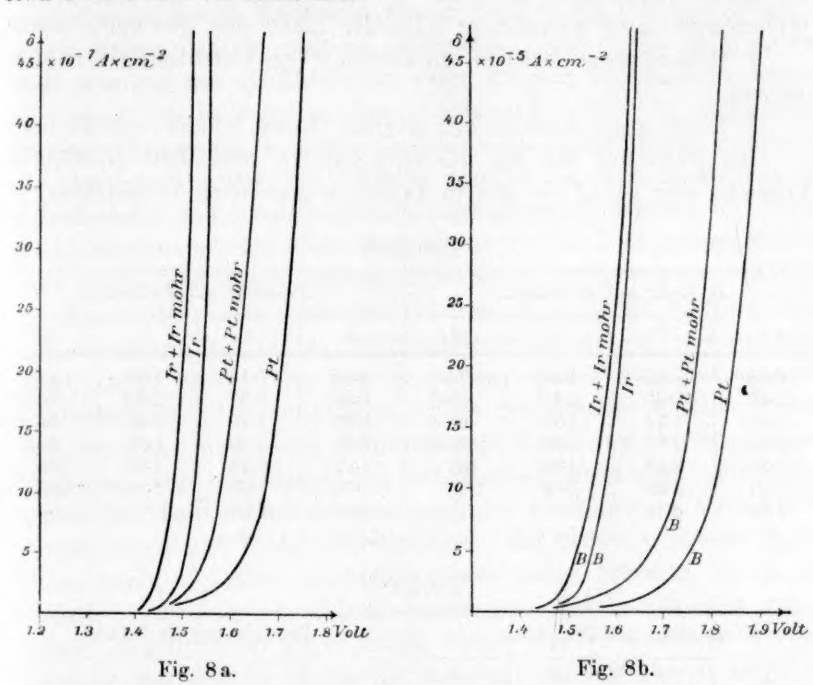


Fig. 8a. Fig. 8b.

Die Elektroden aus dem auf Glas aufgebrannten Metall erreichten den praktisch stationären Zustand anscheinend in bedeutend kürzerer Zeit als die drahtförmigen.

Abschnitt VI.

Es wurde auch ein Vergleich zwischen platinierten und iridierten Elektroden vorgenommen. Zwei Elektroden, gleichlange Spitzen aus demselben dünnen *Pt*-Draht, wurden elektrolytisch, die eine mit *Pt*-Mohr, die andere mit *Ir*-Mohr, überzogen. Es fand sich, dass zwischen 1·3 und 1·8 Volt der blanke Iridiumdraht für dieselbe Polarisation eine ca. 40 mal so grosse Stromdichte verlangt als blankes Platin und platinierter Platindraht eine drei- oder viermal so grosse als blankes Iridium. Der iridierte *Pt*-Draht dagegen gab einen 15 mal so starken Strom als platinierter, oder einen etwa 2000 mal so starken ala blankes Platin.

In andern Versuchen, bei welchen eine *Pt*-Elektrode vor und nach der Iridierung gemessen wurde, ergab sich eine noch bedeutend grössere Verschiedenheit.

In Tabelle 8 und Fig. 6 sind die Resultate einer Messungsreihe wiedergegeben, welche nach der zweiten Methode mit dem grossen Widerstande unter Anwendung folgender Elektroden gewonnen wurde.

1. Iridiumspiegelelektrode von nahezu 2 qcm Oberfläche mit *Ir*-Mohr bedeckt.

2. Platinspiegelelektrode von gleicher Grösse, bedeckt mit *Pt*-Mohr.

Der Elektrolyt war die mit H_2S und O_3 behandelte H_2SO_4, die Versuche sind daher mit den in Tabelle 5 gegebenen vergleichbar.

Tabelle 8.

Ir-Mohr auf *Ir*-Schicht				*Pt*-Mohr auf *Pt*-Schicht			
ε	δ	ε	δ	ε	δ	ε	δ
0·88	0·16	1·06	14·2	0·89	0·14	1·35	13·1
0·88	0·39	1·12	25·2	0·89	0·37	1·42	23·3
0·88	1·21	1·23	54·4	0·92	1·12	1·47	50·4
0·90	1·94	1·30	90·2	0·96	1·80	1·51	83·4
0·91	2·62	1·39	159	1·02	2·43	1·53	147
0·94	4·20	1·46	268	1·08	3·88	1·56	248
1·02	8·13	—	—	1·25	7·52	—	—

ε in Volt δ in 10^{-8} A. / qcm

Tabelle 9.

Ir-Mohr auf *Ir*-Schicht				*Pt*-Mohr auf *Pt*-Schicht			
ε	δ	ε	δ	ε	δ	ε	δ
0·97	1·18	1·19	14·9	0·96	1·09	1·26	13·8
0·98	1·94	1·27	24·8	1·00	1·79	1·36	22·9
1·02	2·63	1·39	54·5	1·00	2·42	1·46	50·3
1·10	3·92	1·42	87·5	1·05	3·64	1·49	80·6
1·15	8·55	1·44	173	1·16	7·87	1·51	160

ε in Volt δ in 10^{-8} A. / qcm

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Ir-Mohr auf *Ir*-Schicht				*Pt*-Mohr auf *Pt*-Schicht			
ε	δ	ε	δ	ε	δ	ε	δ
1·46	3·43	1·58	175	1·53	3·16	1·76	162
1·47	6·21	1·62	339	1·56	5·73	1·80	312
1·50	19·1	1·68	681	1·60	17·6	1·85	627
1·52	44·3	1·76	1080	1·66	40·8	1·96	995
1·54	87·6		—	1·71	80·8	—	—

ε in Volt δ in 10^{-6} A. / qcm

In Tabelle 9, 10 und Figg. 7, 8 sind Messungen derselben Elektroden in der mit Ozon behandelten von Prof. Dr. Bodenstein dargestellten H_2SO_4 enthalten. Die Tabellen 9 und 10 entsprechen mithin den Tabellen 6 und 7.

Das früher beobachtete Verhältnis zwischen *Ir*-Mohr und *Pt*-Mohr zeigt sich bei diesen Messungen wieder, doch ist die Unpolarisierbarkeit des *Ir*-Mohrs nicht so deutlich ausgeprägt. Der *Ir*-Mohrüberzug war nicht sehr gut, und die Elektroden waren vor dem Gebrauch mit heisser $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 behandelt worden. Wurde das Experiment in umgekehrter Richtung fortgesetzt, so zeigte *Ir*-Mohr eine unbedeutende Hysteresis, die absteigende Kurve für *Pt*-Mohr dagegen lag weit rechts von der aufsteigenden und schnitt sogar die aufsteigende für blankes *Pt*. Wenn die kleinste Stromdichte wieder erreicht war, und das *Ir*-Mohr seine anfängliche Polarisation wieder erreicht hatte, zeigte *Pt*-Mohr noch $\varepsilon = 1{\cdot}23$.

Da *Ir*-Mohr eine geringere Polarisation zeigt als *Pt*-Mohr, liess sich vermuten, dass es bei Leitfähigkeitsmessungen ein besseres Minimum zeigen würde. Um dies zu prüfen, wurden zwei Paare kleiner Platinblechelektroden von gleicher Grösse und gleichem Abstand benutzt. Das eine Paar wurde nach Lummer und Kurlbaum frisch platiniert, das andere eine gleichlange Zeit mit *Ir*-Mohr überzogen. Mit beiden wurde eine Leitfähigkeitsmessung nach der gewöhnlichen Methode mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Als Elektrolyt diente H_2SO_4. Diese wurde allmählich auf höhere Konzentration gebracht, bis das Minimum bei *Pt* ziemlich schlecht wurde, dann die *Ir*-Elektroden substituiert. Das Minimum wurde darauf wieder gut. Wiederholte Versuche ergaben, dass iridierte Elektroden ein ebensogutes Minimum zeigen als platinierte von dreifacher Grösse.

Die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse verlangt eine besondere Untersuchung.

Abschnitt VII.

Die „Ruhepotentiale“ aller Elektroden lagen, wie bereits erwähnt, selbst bei dauerndem Durchleiten von Sauerstoff weit unterhalb des theoretischen Wertes 1·07. Aus diesem Grunde machte ich einige Messungen der $H|O$-Kette, um das Verhalten der aufgebrannten Elektroden, besonders von Iridiummohr, kennen zu lernen.

Zur Messung des Potentials der $H|O$-Kette unter Anwendung von mit Mohr bedeckten aufgebrannten Elektroden wurden Gefässe von einer im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Form[1]) verwendet, mit

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch (II. Aufl.) 377.

der Abänderung, dass Gas und Elektrolyt nur mit Glas und Elektrodenmetall in Berührung standen. Als Elektrolyt diente wieder $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4.

H_2 und O_2 wurden aus 25% *KOH* an Nickelelektroden elektrolytisch entwickelt, durch elektrisch geheizte und mit *Pd*-Asbest gefüllte Glasröhren und dann durch $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 geleitet, bevor sie in die Elektrodengefässe eintraten. Die Austrittsöffnungen der Elektrodengefässe wurden durch H_2SO_4 abgeschlossen.

Alle Kautschukverbindungen wurden vermieden. Die Elektroden wurden einzeln gegen eine platinierte *Pt*-Elektrode in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 gemessen, die mit chemisch aus Aluminium und Wasser entwickeltem H_2 gespeist wurde. Die elektrolytische Verbindung der Elektroden wurde durch ein mit $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 gefülltes Zwischengefäss vermittelt, das in der Regel zwischen den Messungen entfernt wurde. Bei den unten mitgeteilten Messungen wurden die Elektroden nur zur Hälfte eingetaucht.

Die Wasserstoffseite mit *Ir*- und *Pt*-Elektroden stellt sich rasch ein; vom Beginne des Gaseinleitens bis zur praktisch konstanten Einstellung verliefen durchschnittlich fünf Minuten.

An der Sauerstoffseite erfolgt die Einstellung bedeutend langsamer. Im folgenden sei eine Beobachtung der Einstellung an *Pt*-Mohr auf *Pt*-Spiegel wiedergegeben.

Minuten	Volt	Tage	Volt
0	1·022	3	1·064
5	1·014	6	1·064
10	1·014	9	1·102
15	1·014	10	1·077
20	1·017	11	1·072
25	1·018	12	1·069
30	1·020	13	1·067
40	1·025	14	1·067
50	1·029		
60	1·035		
70	1·040		

Die von Wilsmore und Bose beobachtete spontane Erhöhung der elektromotorischen Kraft der *H*/*O*-Kette von ca 1·07 Volt auf etwa 1·1 Volt scheint daher zum mindesten an sehr dünnen Platinelektroden nur vorübergehend aufzutreten.

War die Sauerstoffelektrode ganz eingetaucht, so sank die elektromotorische Kraft trotz fortgesetzten Durchleitens von Sauerstoff unter 0·9 Volt.

Eine mit *Ir*-Mohr bedeckte Elektrode zeigte folgenden Verlauf.

0 Minuten	1·005 Volt	1 Tag	1·051 Volt
5	1·009	2 Tage	1·051
10	1·011	3	1·053
1 Stunde	1·025	4	1·055
2 Stunden	1·031	5	1·060
6	1·049	7	1·059
		8	1·061
		10	1·060

Da diese Werte kleiner sind als die in der Literatur angegebenen, wurden die Versuche mehrmals wiederholt. Immer gab die O_2-Seite mit Iridiummohr 1·060 $\pm$ 0·002.

Die Kette wurde dann unter beständigem Gasdurchleiten 15—45 Stunden lang mit einem Akkumulator polarisiert. Nach Entfernung der angelegten Spannung ging die H_2-Seite so schnell auf den Wert der Vergleichselektrode zurück, dass ich die Geschwindigkeit nicht feststellen konnte. Die O_2-Seite dagegen fing immer bei 1·4 gegen H_2 an und sank zuerst schneller, dann langsamer. In einer Woche erreichte sie den Wert 1·06 und sank nicht weiter[1]). Mit Iridiummohrelektroden ergibt mithin die $H \mid O$-Kette von beiden Seiten her den Wert von ca 1·06 Volt. Wurde die Elektrode hierauf ganz eingetaucht, so sank der Wert der elektromotorischen Kraft auf ca. 0·9 Volt.

Zersetzungskurven.

Die Annahme der Ausbildung eines stationären Gleichgewichtszustandes zwischen den depolarisierenden Vorgängen (Diffusion, Konvektion, chemische Reaktionen usw.), und dem polarisierenden Strome führt zu einer logarithmischen Beziehung zwischen Spannung und Stromdichte δ. Die entsprechenden mathematischen Formeln sind, soweit nur Depolarisation durch Diffusion in Frage kommt, von Jahn[2]), Cottrell[3]), E. Brunner[4]), und Grassi[5]) entwickelt worden. Für den Fall, dass die Depolarisation wesentlich durch eine chemische Reaktion bewirkt wird, und zwar derart, dass die Diffusion vernachlässigt werden kann, hat sie zuerst Haber[6]) gegeben. Für einen speziellen Fall, wo Diffusion und chemische Reaktion gemeinschaftlich wirken, ist das Schema von Luther und Brislee[7]) aufgestellt worden. Diese Autoren

---

[1]) Der zeitliche Verlauf dieser Einstellung, der zu wichtigen Schlüssen führen kann, soll weiter untersucht werden.

[2]) Diese Zeitschr. **25**, 365 (1898); **26**, 385 (1898).

[3]) Loc. cit. [4]) Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904).

[5]) Diese Zeitschr. **44**, 460 (1903).

[6]) Vergl. Russ, Diese Zeitschr. **44**, 641 (1903). [7]) Loc. cit.

haben zuerst auf die Möglichkeit einer Trennung der durch Diffusion und der durch chemische Reaktion bewirkten Depolarisation hingewiesen.

Qualitative Hinweise auf die Wirkung der depolarisierenden und der polarisierenden Vorgänge auf die Gestalt der Zersetzungskurve, die sich allerdings nicht auf den stationären Zustand beziehen, finden sich bei Le Blanc[1], Wiedeburg[2], Wohlwill[3], Bose[4], Förster und Müller u. a.[5], Lorenz u. a.[6]).

Ein mathematischer Ausdruck, der für ein bestimmtes Messungsgebiet gelten soll, setzt voraus, dass die Vorgänge, deren Ausdruck die Formel darstellt, durch das ganze fragliche Gebiet stattfinden und qualitativ dieselben bleiben. Die gegenseitigen Grössenverhältnisse können sich ändern, aber nur stetig, an keinem bestimmten Punkte setzt ein Vorgang plötzlich ein. Simultane Vorgänge können sich additiv übereinanderlagern.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass im allgemeinen ε und δ innerhalb grosser Gebiete durch eine logarithmische Beziehung verbunden sind.

In Fig. 9 sind die Ergebnisse der Tabellen 6, 7, 9 und 10 derart dargestellt, dass als Ordinate $\log_{10} i$, als Abszisse ε aufgetragen ist. Man erkennt, dass bei Iridium zwischen 1·0 und 1·45 Volt und zwischen 1·45 und 1·60, bei Platin zwischen 1·0 und 1·45 und zwischen 1·45 und 1·6, bzw. 1·9 Volt die Kurven geradlinig verlaufen. Oberhalb und unterhalb dieser Punkte ist der Verlauf aus verschiedenen Gründen nicht geradlinig. Bei grössern Anodenspannungen zeigen alle eine Konkavität gegen die Abszissenachse, ebenso bei einer Spannung unterhalb 1·0 Volt. Dass die logarithmische Beziehung für kleine Anodenspannungen ihre Gültigkeit verlieren muss, geht schon daraus hervor, dass bei Anodenspannungen, die kleiner sind als das „Ruhepotential", i negativ wird, während das nach der Formel überhaupt nicht möglich ist. Sämtliche Kurven zeigen bei ca. 1·45 Volt eine ausgesprochene Richtungsänderung — einen von der gewählten Einheit der Stromstärke unabhängigen Knickpunkt. Ob dieser vielleicht durch die beginnende Blasenbildung bedingt wird, oder ob er andern Ursachen zuzuschreiben ist, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Jedenfalls macht sich dieser Knick-

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 52 (1898).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153 (1898).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 515 (1901).
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 436 (1902).

punkt in den gewöhnlichen Zersetzungsspannungskurven in keiner Weise bemerkbar (vgl. z. B. Fig. 11).

Die logarithmische Kurve.

Für einen idealen Fall, wo Polarisation besteht durch Konzentrationsänderung eines einfach gemäss dem Faradayschen Gesetz entstehenden Zersetzungsproduktes und Depolarisation durch Konzentrations-

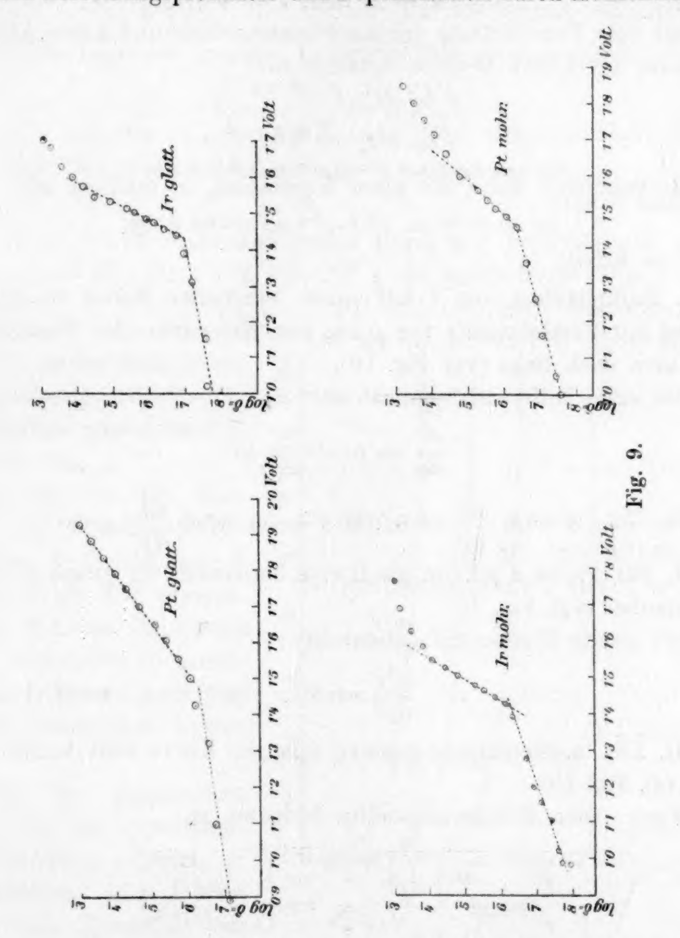


Fig. 9.

ausgleichung desselben Produktes nach dem Fickschen Gesetz, wird man eine logarithmische Gleichung zwischen Polarisation und Stromdichte, bzw. -stärke aufstellen können. Da eine solche Beziehung ein wesentlicher Bestandteil der beim Experiment wirklich vorliegenden Verhältnisse ist, und da die mathematischen Eigenschaften einer dem

entsprechenden Zersetzungskurve nicht oft berücksichtigt worden zu sein scheinen, sollen einige davon hier besprochen werden.

Die fragliche Gleichung lautet für den stationären Zustand:

$$P + A = B \ln (I + C), \tag{2}$$

wo P Polarisation, I Stromstärke, A, B und C Konstante bedeuten.

Durch Einführen der neuen Variabeln:

$$p = P + A \text{ und: } i = I + C,$$

was nur eine Verschiebung der Koordinatenachsen und keine Änderung der Form der Kurve bewirkt, erhalten wir:

$$p = B \ln i$$

oder:

$$i = e^{bp}, \text{ wo } b = \frac{1}{B}. \tag{3}$$

Multiplizieren wir i mit einer Konstanten, so erhalten wir:

$$ki = ke^{bp} = e^{\ln k} \cdot e^{bp} = e^{b(p + B \ln k)}.$$

Dass heisst:

I. Multiplikation von i mit einem konstanten Faktor ist gleichbedeutend mit Verkleinerung von p um eine Konstante oder Verschiebung der Kurve nach links (vgl. Fig. 10).

Der erste Differentialquotient ist:

$$\frac{di}{dp} = b \cdot e^{bp} = bi. \tag{4}$$

Für $i = o$ wird $\frac{di}{dp} = o$, für $i = \infty$ wird $\frac{di}{dp} = \infty$;

II. Für kleine i scheint die Kurve horizontal, für grosse i vertikal zu verlaufen (vgl. Fig. 10).

Der zweite Differentialquotient ist:

$$\frac{d^2 i}{dp^2} = b^2 i. \tag{5}$$

III. Für (mathematisch) positive i ist die Kurve stets konkav nach oben (vgl. Fig. 10).

Wenn r den Krümmungsradius bedeutet, ist:

$$\frac{1}{r} = \frac{\frac{d^2 i}{dp^2}}{\left[1 + \left(\frac{di}{dp}\right)^2\right]^{3/2}} = \frac{b^2 i}{(1 + b^2 i^2)^{3/2}}. \tag{6}$$

Für $i = o$ und $i = \infty$ ist $\frac{1}{r} = o$; d. h.

IV. Für kleine und für grosse i scheint die Kurve geradlinig zu verlaufen (vgl. Fig. 10).

Die Änderung der Krümmung längs der Kurve ist:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{ds} = \frac{b^3 i (1 - 2\, b^2 i^2)}{(1 + b^2 i^2)^3}, \tag{7}$$

wo s die Kurvenlänge ist. Für $i = o$ und $i = \infty$ ist dies Null, desgleichen für $i = \frac{1}{b\sqrt{2}}$.

V. Die Lage der grössten Krümmung ist gegeben durch:

$$i = \frac{1}{b\sqrt{2}} = B\sqrt{{}^1/_2}.$$

Dieser Wert von i in Gleichung (5) eingesetzt gibt:

$$r = \frac{\left(1 + b^2 \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}}\right)^{3/2}}{b^2 \cdot \frac{1}{b\sqrt{2}}} = \frac{1}{b} \cdot \frac{({}^3/_2)^{3/2}}{({}^1/_2)^{1/2}} = B \cdot \sqrt{{}^{27}/_2} \tag{8}$$

d. h.:

VI. An der Stelle grösster Krümmung ist der Krümmungsradius proportional B (vgl. Fig. 10).

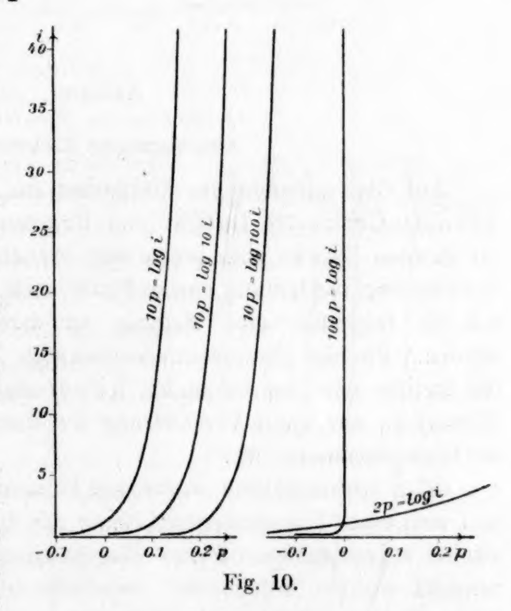


Fig. 10.

Fassen wir die Einflüsse der Konstanten zusammen: Änderung von A verschiebt die Kurve parallel der P-Achse, Änderung von C verschiebt sie parallel der I-Achse, Änderung von B ändert ihre Krümmung.

Bei der graphischen Darstellung der experimentell gefundenen Grössen ist zu bemerken, dass A (zum Teil) eine Funktion des Strommessers, B (zum Teil) eine Funktion des Spannungsmessers ist.

Daraus folgt, dass eine Zersetzungskurve, die ganz kontinuierliche Vorgänge darstellt, infolge „passender Wahl" der Messinstrumente an beliebigen Stellen „scharfe Knickpunkte" zeigen kann.

Fig. 10 zeigt logarithmische Kurven, die der experimentell gefun-

denen ähnlich sind. Es kann ein sehr scharfer Knick der Kurve einem völlig stetigen Vorgange entsprechen, es kann andererseits die Abszisse des „Knickpunktes" durch einfache Änderung des Ordinatenmassstabs beliebig verlegt werden. Dass dies tatsächlich zutrifft, zeigt Fig. 11, in der die Versuche 6 und 7 in mehrern verschiedenen Ordinatenmassstäben dargestellt sind.

Um nicht durch solche scheinbare Knickstellen irre geführt zu werden, wird man besser als Ordinaten die Logarithmen der Stromdichten auftragen, wie das in Fig. 9 gezeigt wurde.

Man wird auch gut tun, bei der Beurteilung der Vorgänge in der Lösung die Stromdichte in Betracht zu ziehen. So fand ich, dass Blasenbildung an allen benutzten Elektroden ausser an *Pt*-Mohr, wo sie später eintrat, bei ungefähr derselben Stromdichte erfolgte. Die zugehörige Polarisation wurde aber am *Ir*-Mohr zu 1·53, an *Ir* zu 1·55, an *Rh* zu 1·7, an *Pt* zu 1·75 gefunden.

Anhang.

Aufgebrannte Elektroden.

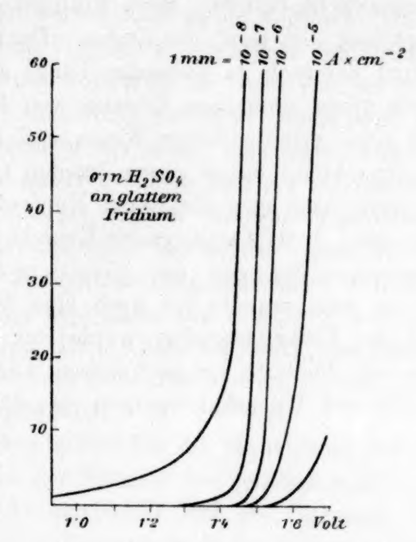
Auf Glas aufgebrannte Elektroden aus Platin sind von Bartoli[1]), Arons[2]), Cottrell[3]), Luther und Brislee[4]) benutzt worden. Da sie für gewisse Zwecke sich schon sehr brauchbar gezeigt haben, und die Verwendung von Iridium anstatt Platin noch vorteilhafter zu sein scheint, soll im folgenden eine Methode zu deren Herstellung beschrieben werden. Für die Platinelektroden benutzte ich käufliches „Glanzplatin", für Iridium eine der bekannten Kundtschen analog zusammengesetzte Flüssigkeit, nur unter Veränderung der Mengenverhältnisse. Ich stellte sie folgendermassen her:

0·3 g Iridiumchlorid wurde mit konzentrierter *HCl* befeuchtet und in 1 ccm einer konzentrierten Lösung von Borsäure in absolutem Äthylalkohol aufgenommen. 1 ccm venetianisches Terpentin und 2 ccm Lavendelöl wurden miteinander vermischt und dann die Iridiumlösung hinzugefügt.

---

[1]) Vgl. Wiedemann, Elektrizität II, 679.
[2]) Wied. Ann. **41**, 473 (1890).
[3]) Loc. cit.
[4]) Loc. cit.

Durch Brennen der auf Glas aufgestrichenen Flüssigkeit entsteht die Metallschicht. Gewöhnliches Glas eignet sich nicht gut, da die Metallschicht sich leicht ablöst, wenn sie befeuchtet wird, und namentlich während der Elektrolyse. Auf Jenaer Glas 397 III haftet die Schicht sehr fest, und ebenso ist auch Jenaer Geräteglas brauchbar.



Das Aufbrennen geschieht am besten in einer Alkoholflamme von solcher Grösse, dass die ganze Elektrode umspült wird.

Zur Elektrolyse brauchbare Elektroden bis zu 2 oder 3 qcm Fläche aufwärts lassen sich aus einem Glasstabe in folgender Weise herstellen. Ein Stab von 3—4 mm Dicke aus Jenaer Glas wird an einem Ende rund geschmolzen, dort mit dem „Glanziridium" bestrichen und gebrannt und diese Operation zwecks Verstärkung der Schicht mehrmals wiederholt. Dieses Ende wird dann in ein Rohr von solcher Weite eingesetzt, dass es gerade von diesem bedeckt wird, dann beide Teile mit einer Alkoholgebläsflamme im ganzen Umfange miteinander verschmolzen. Dabei darf der Stab nicht zu hoch erhitzt werden, damit

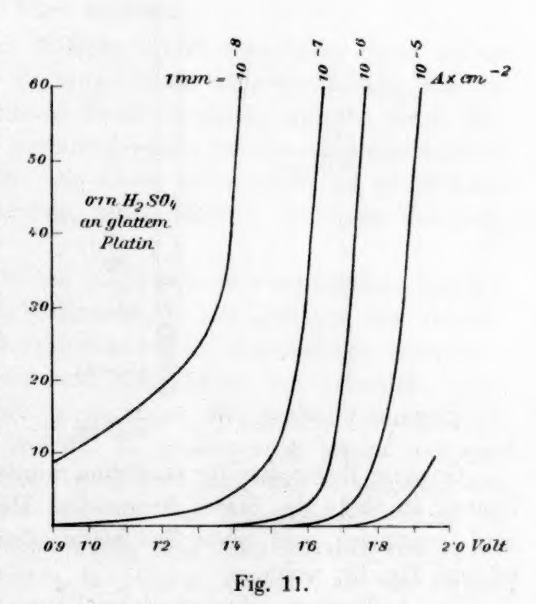


Fig. 11.

er seine Form nicht ändert, weil sonst die Gefahr einer Verletzung der Iridiumschicht besteht. Beim Erhitzen fällt die Röhre zusammen und umschliesst den Kopf des Stabes. Das Ganze wird sehr langsam gekühlt und der Stab zu passender Länge abgeschnitten, worauf sein freies Ende einen einmaligen Überzug von Iridium erhält.

Ganz nach gebräuchlicher Weise wird der Kontakt der Elektrode mit dem Stromkreise durch einen Tropfen Quecksilber vermittelt, und es zeigte sich sogar, dass ein reiner Kupferdraht, wenn er einfach in dem Rohr stand, bereits genügenden Kontakt hatte. Um aber gegen alle von eventuellem Springen des Glases zu befürchtenden Störungen gesichert zu sein, wandte ich noch eine Vorsichtsmassregel an. In den Kopf des Elektrodenstabes wurde vor Anbringung des Iridiumüberzuges ein *Pt*-Draht eingeschmolzen und in die fertige Elektrode eine Schicht von Wachskolophonium eingeführt (vgl. Fig. 12).

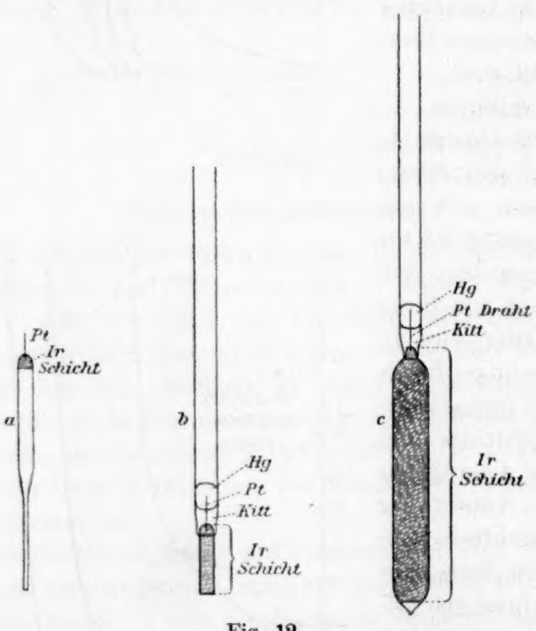


Fig. 12.

Grössere Elektroden für Gasketten wurden in ähnlicher Weise aus Röhren an Stelle des Stabes hergestellt. Das untere Ende der Röhre wird ausgezogen, und dieser Teil bleibt offen, bis die Elektrode fertig ist (vgl. Fig. 12, rechts).

Das Aufbrennen erfordert einige Übung. Nachdem das Glas dünn mit „Glanziridium“ bestrichen ist, wird es vorsichtig durch den mittlern

Teil der Flamme bewegt, unter beständiger Vermeidung des obern russenden Teils. Dass „Glanziridium" muss langsam verrauchen und darf nicht so schnell trocken werden, dass es durch Kochen der Flüssigkeit Blasen bildet. Besondere Vorsicht ist am Ende des Trocknens erforderlich. Ist die Trocknung vollendet, so wird die Schicht durch weiteres Erwärmen schwarz und undurchsichtig. Jetzt wird schneller erhitzt, und die Schicht erscheint als glatte, glänzende Decke; hierauf erfolgt das Festbrennen auf das Glas durch Erhitzen auf ziemlich helle Rotglut, wobei man am besten ein Gebläse benutzt. Auch dieser letzte Teil der Operation erfordert Sorgfalt, da bei zu hohem Erhitzen die Elektrodenschicht infolge von Formänderung des Glases verdorben wird.

Ist die Operation geglückt, so bildet die Schicht eine glatte, spiegelnde Fläche von so geringer Dicke, dass sie etwas transparent ist.

Ich wog ein Stück Glas vor und nach dem Bestreichen und berechnete daraus die Dicke der Iridiumschicht zu $6 \cdot 10^{-6}$ mm.

Die gleichen Vorschriften gelten für die Herstellung der *Pt*-Elektroden, doch wird das *Pt* in der Flamme viel leichter matt.

Die Iridiumschicht wirkt katalytisch auf ein Gemenge von Luft und Leuchtgas, wie es aus dem Bunsenbrenner ausströmt, und entzündet dieses, wenn sie auf dünnes Glas aufgebrannt ist.

Über Iridieren.

Um einen Überzug von *Ir*-Mohr auf *Pt*-Draht oder Blech zu bekommen, benutzte ich eine 3% angesäuerte wässerige Lösung von Iridiumchlorid. Das zu iridierende Metall wurde als Kathode einer drei- bis viermal grössern Anode gegenübergestellt und eine elektromotorische Kraft von fünf Volt angelegt. Die Anode bekam, wenn die Stromdichte einen gewissen Betrag überstieg, einen bläulich schwarzen Überzug, vielleicht Iridiumoxyd.

Die aufgebrannten Elektroden lassen sich schwerer iridieren, namentlich wenn sie gross sind. Ich versuchte es mit Lösungen von Iridiumchlorid, -sulfat und Natriumiridiumchlorid in verschiedenen Konzentrationen von 5% abwärts, mit und ohne Zusatz von Bleiacetat, unter Anwendung von 0·5—6 Volt, in neutralen und sauern Lösungen, bei Zimmertemperatur, bei 10° und 0°. Es wurden auch Alkohol und verschiedene Metallsalze zugesetzt. Öfters fand sich, dass *Ir* ausgeschieden war, aber nicht an der Kathode haftete. Das beste Resultat wurde erhalten mit 0·3 g Natriumiridiumchlorid, 0·15 Baryumacetat und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure in 10 ccm Wasser. Ob der Zusatz von Baryumacetat notwendig ist, vermag ich nicht anzugeben. Jeden-

falls aber erhielt ich mit diesem Zusatz dreimal einen brauchbaren Überzug.

Aufgebrannte *Pt*- und *Ir*-Elektroden lassen sich leicht platinieren.

Zusammenfassung.

1. Anoden aus *Pt*, *Rh* und *Ir* in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 verhalten sich verschieden. Bei grössern Stromdichten ist von ihnen *Ir* am wenigsten polarisierbar, *Rh* nimmt eine mittlere Stelle ein, für kleinere Stromdichten scheint Platin schwerer polarisierbar zu sein als Iridium.

2. Aufgebrannte Elektroden aus Iridium stellen sich bei nicht allzukleinen Stromdichten von allen am schnellsten auf einen stationären Zustand ein.

3. Die Zersetzungskurven für *Pt* und *Pt*-Mohr zeigen starke Hysteresis.

4. Die E. K. der $H_2—O_2$-Kette stellt sich an mit *Ir*-Mohr überzogenen aufgebrannten *Ir*-Elektroden in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur von oben und von unten auf 1·06 Volt ein. An platinierten Elektroden wurde ein vorübergehendes Anwachsen der E. K. auf ca. 1·1 Volt beobachtet. Vollständig in die Flüssigkeit eintauchende Sauerstoffelektroden ergaben selbst bei dauerndem Durchleiten von Sauerstoff nur ca. 0·9 Volt.

5. Aus dem Vorhandensein, resp. der Lage von Stellen starker Krümmung, sogenannten Knickpunkten, in den $I - \varepsilon$-Kurven allein darf auf die Natur von Vorgängen an den Elektroden nicht geschlossen werden, da die Elektrodenspannung, welche der stärksten Krümmung (dem Knickpunkt) entspricht, von dem Massstabe der Zeichnung (resp. der Empfindlichkeit des Strommessers) abhängt.

6. Iridiummohrelektroden eignen sich vermöge ihrer kleinern Polarisierbarkeit zu Leitfähigkeitsmessungen mittels Wechselstrom und Telephon.

Die vorstehende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig in den Jahren 1903 und 1904 ausgeführt.

Zum Schlusse möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für die Anregung und Belehrung, die ich von ihm empfangen habe, danken. Vor allem fühle ich mich Herrn Prof. Luther, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, verpflichtet, für sein andauerndes Interesse und immer gern gegebenen Rat. Den Herren Assistenten, namentlich aber Herrn Dr. Drucker, möchte ich für ihre freundliche Unterstützung danken.

Leipzig, 21. Juli 1904.

Zur Kenntnis der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks.

Von

Erich Brunner.

Ericson-Aurén und Palmaer[1]) setzen in ihrer Theorie der Auflösung des Zinks voraus, dass am Metall keine beträchtliche Verarmung der Säure auftritt, können diese Voraussetzung aber nicht beweisen. Trifft sie nicht zu, so wird die ganze Theorie hinfällig. Da nun die Verfasser, wie mir Herr Palmaer mitgeteilt hat, in absehbarer Zeit nicht in der Lage sind, ihre Versuche fortzusetzen, so habe ich Versuche eigens zu dem Zwecke angestellt, zu entscheiden, ob Verarmung auftritt, ob also die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie durch Diffusion oder durch chemische Reaktion, resp. Kreisströme bedingt ist, und habe auch die Auflösung von Zink in Jod und als Anode untersucht. Da es nur auf orientierende Versuche ankommt, habe ich auf die Erzielung konstanter Zahlen keine grosse Mühe verwandt; auch glaube ich, dass dies in unserm komplizierten Falle einer ungleich zusammengesetzten Oberfläche kaum möglich ist und sich der Fall daher zu einer genauern Untersuchung nicht eignet. Wenn andere Beobachter trotzdem ziemlich konstante Zahlen fanden, so liegt das wohl daran, dass Faktoren von unbekannter Wirkung unverändert blieben.

1. Auflösung von Zink in Salzsäure.

Der Apparat war dem in meiner Arbeit „Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen"[2]) benutzten im Prinzip gleich. Er unterschied sich von diesem hauptsächlich durch den Verzicht auf einen Thermostaten, Benutzung eines Wittschen Rührers, kleineres Volumen der Lösung (etwa $^1/_4$ Liter) und andere Lage der Zinkstücke, resp. Elektroden. Die elektrische Einrichtung unterschied sich von der damaligen[3]) hauptsächlich durch die Möglichkeit, Spannungen auf Bruchteile eines

---

[1]) Diese Zeitschr. **39,** 1 (1902) und **45,** 182 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **47,** 56 (1904).
[3]) Loc. cit. S. 86.

Millivolts zu messen. Ich denke, die ganze Versuchsanordnung in einer spätern Arbeit noch genauer zu beschreiben.

Um bei heterogenen Systemen die Konzentration des reagierenden Stoffs an der Grenzfläche zu bestimmen, stehen hauptsächlich zwei Methoden zu Gebote, der Vergleich mit einer andern Reaktion, wo derselbe Stoff verbraucht wird, und wo dessen Konzentration an der Grenzfläche sicher sehr klein ist, und die Bestimmung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit. Als Vergleichsreaktion eignet sich hier die elektrolytische Wasserstoffabscheidung aus derselben Lösung an platiniertem Platin bei einer in dem Gebiete liegenden Polarisation, wo die Stromstärke nicht von der Spannung abhängt. Diesen Strom will ich den „Sättigungsstrom" nennen.

Ich habe daher die Auflösungsgeschwindigkeit eines Stückes bleihaltigen Handelszinks, bei dem Rückseite und Ränder mit Paraffin überzogen wurden und 1·8 qcm Oberfläche freiblieben, mit der Geschwindigkeit der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an einem gleich grossen ebenso behandelten Platinblech verglichen. Bei beiden Versuchen war die Lösung $^2/_3$—$^3/_4$-norm. an Chlorkalium, bei den elektrischen diente zur Bestimmung des Kathodenpotentials ein in der Nähe der Kathode hängender Zinkstreifen. Für den Sättigungsstrom fand ich bei 23°[1] und 250 Umdrehungen des Rührers in der Minute:

$$i_s = 1{\cdot}75\,c.$$

c ist die Konzentration der Salzsäure in Millimol, sie betrug 4—5; i ist in Milliampère angegeben.

Die Dicke der Diffusionsschicht δ berechnet sich zu etwa 0·07 mm (vgl. Tabelle 28 meiner oben genannten Arbeit). Als Temperaturkoeffizienten bei 23° fand ich 2·8 %. Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeiten von der Rührgeschwindigkeit in diesem Apparat wurde an einer andern Reaktion bestimmt und war noch kleiner als im frühern Apparat, nämlich mit der Potenz 0·6 (dort $^2/_3$)[2].

Wäre an der ganzen Oberfläche des Zinks die Konzentration der Salzsäure praktisch Null, so müsste die Beziehung bestehen:

---

[1]) Alle folgenden Zahlen sind auf 23°, die mittlere Versuchstemperatur, umgerechnet.

[2]) Beide Resultate widersprechen nicht dem von Bruner und Tołłoczko (Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 23 und Krakauer Akademieberichte Oktober 1903) gefundenen Resultat, dass die Geschwindigkeit solcher Diffusionsreaktionen dem in der Richtung von der Oberfläche weg genommenen Anstieg der Flüssigkeitsgeschwindigkeit proportional ist, denn dieser Anstieg braucht bei so kompliziert wirkenden Rührern wie dem Wittschen und dem mit Flügeln nicht der Rührgeschwindigkeit proportional zu sein.

$$A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{c_1}{c_2} = \frac{v}{2 \cdot 3026\, c} \, \frac{\Delta c}{\Delta t}, \qquad (1)$$

(v Volumen der Lösung, c_1 und c_2 die Konzentrationen bei zwei aufeinander folgenden Titrationen, Δt die Zeit zwischen ihnen in Minuten; der zweite Ausdruck ist vorzuziehen, wenn sich c in einem Intervall relativ wenig ändert). Und dies A müsste zum elektrolytischen Sättigungsstrom in der Beziehung stehen: $A = 0{\cdot}27\, i/c$[1]), also hier: $A = 0{\cdot}47$ bei 23° und $n = 250$ (n Rührgeschwindigkeit). Da zwei Zinkstücke von der Grösse des Platinblechs an gegenüberliegenden Stellen des Gefässes hingen, sollte $A = 0{\cdot}94$ sein.

Ich fand, nachdem das Zink so weit angeätzt war, dass die ganze Oberfläche grau aussah, bei $n = 307$, $A = 0{\cdot}19$, bei $n = 100$, $A = 0{\cdot}18$. Es löste sich bei der Auflösung ein Schlamm ab, der als Blei nachgewiesen wurde. Um die Auflösung schneller untersuchen zu können, machte ich noch mehr Versuche mit einem Zinkblech von 75 qcm Oberfläche, da war der „Normalwert" $A = 20$. Es fanden sich folgende Zahlen (jede ist das Mittel einer Beobachtungsreihe):

Tabelle 1.

n	290	110	295	0	100	300	0
A	3·0	3·5	3·9	3·7	5·1	6·1	4·0
α		1		0·75	0·95		0·6

Die Zahlen steigen infolge Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit mit der Zeit an[2]). Das Verhältnis zum Normalwert beträgt, wenn n etwa 300 ist, bei den kleinen Blechen 0·18, bei dem grossen 0·14 bis 0·27, stimmt also überein. Interpoliert man die Werte bei etwa 300 Umdrehungen für die Zeiten, wo die Versuche bei anderer Rührgeschwindigkeit gemacht wurden, so stehen die beobachteten Werte zu den interpolierten im Verhältnis α. Die Konzentrationen der Salzsäure lagen zwischen 0·04 und 0·24-norm., waren also grösser als bei den elektrischen Versuchen. Ich machte daher noch Versuche bei Konzentrationen zwischen 3- und 10-millinorm. und fand:

Tabelle 2.

n	300	88	0	300	300	300
A	3·8	2·35	2·2	3·5	4·7	1·6
α		0·65	0·6	(23°)	(32°)	(23°)

A ist im wesentlichen dasselbe wie bei den höhern Konzentrationen.

[1]) Brunner, Diese Zeitschr. **47**, 88 (1904).

[2]) Ein stationärer Zustand war nicht zu erwarten, da das Blech am Schluss der Versuche schon stark zerfressen war.

Der Temperaturkoeffizient lässt sich nur ganz roh zu etwa 3 % bestimmen, also übereinstimmend mit dem der Vergleichsreaktion.

Das Hauptergebnis ist, dass die Zahlen beträchtlich hinter den theoretischen zurückbleiben, dass also, wenn man die Konzentration längs der ganzen Oberfläche konstant annimmt, die Verarmung der Säure unbedeutend ist. Aber gerade die Annahme von Lokalelementen zwingt dazu, sich die Konzentration an verschiedenen Stellen der Oberfläche wechselnd vorzustellen, und als das Wahrscheinlichste kommt mir vor, dass an den Stellen, wo sich Wasserstoff entwickelt (den Kathoden), die Verarmung doch weitgehend ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wäre dann durch die Diffusion der Säure zu den Kathoden[1]) bestimmt, und ihre Kleinheit käme daher, dass diese Kathoden klein gegen die Gesamtfläche und durch im Verhältnis zur Diffusionsschicht grosse Strecken getrennt sind. Wären diese Strecken klein gegen die Diffusionsschicht, so würde die Diffusion um sie herumgehen, und es wäre keine Verzögerung zu beobachten. Die zeitlichen Änderungen erklären sich leicht durch Änderungen in der Grösse und Verteilung der Kathoden.

Die Theorie vom massgebenden Einfluss der Diffusion widerspricht der Theorie der Lokalelemente nicht, sondern ergänzt sie.

Es ist aber auch eine andere Erklärung der kleinen Zahlen möglich: die ganze Oberfläche, sobald sie grau erscheint, besteht aus einer Legierung, an der die Überspannung klein genug ist, um reichliche Wasserstoffentwicklung zuzulassen, und die Verzögerung kommt von Verarmung der Legierung an Zink, so dass dies erst aus dem Innern des Metalls nachdiffundieren muss. Da nun das zinkfrei gewordene Blei sich ablöst, so tritt keine fortschreitende Verlangsamung ein, sondern ein etwa stationärer Zustand, der schon erreicht ist, wenn die ganze Oberfläche grau geworden ist.

Beide Erklärungsversuche lassen keinen Raum für die spezielle Theorie von Ericson-Aurén und Palmaer, die mir als quantitative Darstellung des Verlaufs nach wie vor sehr unwahrscheinlich vorkommt. Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit könnte weitern Aufschluss bringen, aber die Versuche lassen ihn nicht ganz deutlich erkennen. Daraus, dass auch ohne Rühren die Auflösungsgeschwindigkeit nicht erheblich hinter der mit Rühren zurückbleibt, folgt noch nicht, dass der Rühreffekt der Gasentwicklung überhaupt den des Rührers überwiegt, denn in meiner andern Arbeit, wo die Säurekonzentrationen im Bereich der

---

[1]) **Elektrolytische Überführung ist wegen des Überschusses an Neutralsalz ausgeschlossen.**

hier benutzten liegen, und δ von derselben Grössenordnung ist, stimmt die Geschwindigkeit von Reaktionen mit Wasserstoffentwicklung aus HCl überein mit der Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesia in HCl. Also bleibt es wahrscheinlich, dass der Einfluss von δ auf die Reaktionsgeschwindigkeit anomal klein ist, und das spricht, so könnte man meinen, für eine geringe Verarmung längs der ganzen Oberfläche. Aber auch die Annahme von Lokalelementen mit starker Verarmung an den Kathoden lässt eine Verkleinerung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit erwarten, denn je grösser δ ist, desto kleiner werden die Dimensionen der Lokalelemente gegenüber δ, desto mehr wird also die Diffusion um die Anoden herumgreifen, und die Vergrösserung des mittlern Diffusionsquerschnitts wird der Vergrösserung des Diffusionsweges entgegenwirken.

Da von hier aus keine Entscheidung möglich ist, habe ich die

Auflösung von Zink in Jodlösung

untersucht. Zum Vergleich zunächst den Sättigungsstrom bei der elektrischen Reduktion von Jodlösungen an blankem Platin, ganz wie früher[1]). Bei beiderlei Versuchen war die Lösung normal an KNO_3 und hatte einen Überschuss von Jodkalium über das Jod, an dem sie bei der Zinkauflösung 2·5—9-millinorm., bei der Elektrolyse 1—5-millinorm. war. Es war bei $n = 250$ und 23^0 $i_s = 0{\cdot}62\,c$ (gemessen wie Seite 96), also $A = 0{\cdot}17$. Auffällig ist, dass das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit des H-Ions bei Überschuss des Anions zu der des Jods hier nur 2·8, in meiner frühern Arbeit aber 3·5 ist. Es scheint also doch, wie ich schon früher[2]) vermutete, δ vom Diffusionskoeffizienten abzuhängen, und zwar verschieden bei verschiedenen Rührsystemen.

Ich untersuchte zuerst die Auflösung von reinem Zink, das ich mir durch elektrolytische Überziehung von gewöhnlichem Zink mit reinem aus Cyanidlösung hergestellt hatte. Zwei solche Stücke zusammen, je 1·8 qcm gross, gaben bei 23^0 und $n = 268$, $A = 0{\cdot}30$; der theoretische Wert ist 0·35. Bei $n = 83$ fand sich $A = 0{\cdot}15$, und daraus ergibt sich, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Elektrolyse, Proportionalität mit der Potenz 0·59 der Rührgeschwindigkeit.

Dass also, wie zu vermuten war, Jod durch Zink ebenso schnell reduziert wird wie elektrolytisch, ist eine neue Bestätigung für die Auffassung, dass die Nichtauflösung von

---

[1]) Diese Zeitschr. **47,** 93 (1904).

[2]) Diese Zeitschr. **47,** 64 und 78 (1904).

reinem Zink in verdünnten Säuren auf der erschwerten Bildung von molekularem Wasserstoff beruht. Die Überspannung ist nur ein Spezialfall dieser erschwerten Wasserstoffbildung, man sollte sie nur noch im Zusammenhang mit der ganzen Potentialstromkurve betrachten, wie es in der Arbeit von Tafel und Naumann[1]) geschieht. Allerdings ist für den vorliegenden Fall auch die von Weeren[2]) aufgestellte Möglichkeit nicht ganz zurückzuweisen, dass eine Wasserstoffhaut die Auflösung des reinen und des noch glatten unreinen Zinks in Säuren hemmt oder wenigstens an der Verzögerung beteiligt ist, während Jod diese Haut wegoxydiert und Blei, bzw. eine bestimmte Bleizinklegierung sie nicht zur Ausbildung kommen lässt. Dafür sprechen die nachher zu erwähnenden Beobachtungen bei der anodischen Auflösung des Zinks.

Ferner wurde die Auflösung von unreinem Zink in Jod untersucht, und zwar an demselben 75 qcm grossen Blech, dessen Auflösungsgeschwindigkeit in HCl bestimmt wurde. Der theoretische Wert war $A = 7$.

Der erste Einzelwert war auch etwa so gross, aber die Beobachtung ungenau; dann fanden sich folgende Werte:

Tabelle 3

n	255	96	270	268	88	265	250	260
A	1·5	1·0	1·25	0·9	0·58	0·76	0·32	0·145
Potenz der Rührgeschwindigkeit		0·34			0·3			

Die Zahlen nehmen während der Versuche schnell ab, und auch die Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit wird geringer als normal. Daraus ist zu schliessen, dass die Oberfläche an Zink verarmt. Blei hat zwar gegen Jod noch eine genügende elektromotorische Kraft, um seine Konzentration an der Grenzfläche sehr klein zu machen, aber es ist anzunehmen, dass es sich mit festem Bleijodid überzieht. Geschieht das auf der ganzen Oberfläche, so misst man schliesslich die Auflösungsgeschwindigkeit des Bleijodids, die natürlich um so kleiner wird, je mehr sich die Lösung damit sättigt. Aber der Vorgang ist jedenfalls komplizierter: schon bei gleichmässig angenommener Oberfläche wird immer Zink im Metall nachdiffundieren und sich auflösen; aber es werden sich auch hier Lokalelemente bilden, für die das PbJ_2 als Übergangswiderstand wirkt, und die Verhältnisse werden ganz unberechenbar. Die erhofften Rückschlüsse auf das Wesen der Auflösung des Zinks in Säuren lassen sich auch deshalb nicht mit Sicherheit ziehen, weil bei

[1]) Diese Zeitschr. 50, 713 (1905).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1785 (1891).

der Auflösung in Jod im Gegensatz zu der in Säuren der Bleiüberzug haften bleibt (abreiben lässt er sich aber leicht). Als Gründe für dies verschiedene Verhalten kommen die mechanische Wirkung der Gasentwicklung im einen und die vermutliche Durchsetzung des Überzugs mit PbJ_2 im andern Falle in Betracht. Das Haften des Überzugs erklärt seinerseits, wieso die Auflösungsgeschwindigkeit in Jod dauernd abnimmt, aber nicht die in etwa 0·1-norm. HCl. In ganz verdünnter HCl fand sich allerdings eine wenn auch schwächere Abnahme mit der Zeit; da scheint sich das Blei schon schlechter abzulösen.

Auflösung von Zink als Anode.

Zur Ergänzung der übrigen Versuche wurde auch das Verhalten von reinem elektrolytischen und gewöhnlichem Zink als Anode untersucht. Zu erwarten stand, dass die Konzentration der Zn-Ionen an der Elektrode immer der Nernstschen Formel entsprechend $c_0 = c \,.\, 10^{\frac{\varepsilon}{0.029}}$ und daher die Stromstärke:

$$i = ac\left(10^{\frac{\varepsilon}{0.029}} - 1\right) \tag{2}$$

betrug, wo ε die Potentialdifferenz gegen eine in dieselbe Lösung tauchende stromlose Zn-Elektrode, also „die Polarisation“[1]) ist. Zu ihrer Messung diente ein elektrolytisch mit reinem Zink überzogener Zinkstreifen, der in der Ebene der Anode mehrere Millimeter neben dieser hing. So konnte der scheinbare Widerstand infolge von Stromlinien zwischen Anode und Hilfselektrode (der kleiner als der wahre Widerstand zwischen ihnen sein muss) lange nicht 1 Ohm betragen[2]). Da die Potentialdifferenz, statt Null zu sein, zwischen positiven und negativen Werten bis zu mehrern Hundertstel Volt schwankte, wurde nach jeder Potentialbestimmung die Spannung ohne Strom bestimmt und abgezogen. Kathode war ein grösseres Platinblech.

Elektrolytische Überführung der Zinkionen kam wegen Überschuss an KNO_3 oder KCl ($^3/_4$-norm.) nicht in Betracht. Da die Beweglichkeit von $Zn^{\cdot\cdot}$ der von J_2 angenähert gleich ist, so müsste a bei 23° und $n = 250$ etwa 0·6 sein. Bis auf einen Fall aber war die Stromstärke sowohl bei reinem, als gewöhnlichem Zink beträchtlich kleiner als so berechnet, fast unabhängig von der Konzentration, statt ihr proportional und auch

[1]) Damit gleichbedeutend gebrauche ich „Spannung“; doch nicht, wo es sich um wechselnde Konzentrationen handelt, denn dann ändert sich ja die Polarisation anders als die absolute Spannung.

[2]) Vgl. die S. 103 berechneten Widerstände.

mit der Spannung in kleinerm Verhältnis zunehmend als nach der Formel. Z. B. war eine Beobachtungsreihe an elektrolytischem Zink bei 5-millinorm. Zn''-Konzentration:

Tabelle 4.

ε (Millivolt)	i (Milliampère) beob.	ber.	$\frac{i \text{ beob.}}{i \text{ ber.}}$	ε ber.	$\frac{\varepsilon \text{ beob.}}{\varepsilon \text{ ber.}}$
6.1	0·075	1·85	0·046	0·31	20
13	0·15	5·5	0·027	0·63	21
17	0·235	8·5	0·028	0·97	17·5
24·5	0·385	18	0·021	1·5	16
33	0·67	38	0·0175	2·5	13
2·5	0·043	0·66	0·065	0·18	14

In andern Fällen ist die Abnahme von $i \text{ beob.}/i \text{ ber.}$ noch auffälliger. In den beiden letzten Spalten ist umgekehrt die Spannung zur beobachteten Stromstärke berechnet und die beobachtete Spannung durch sie dividiert. Wie man sieht, ist dieser Quotient besser konstant. Da dies auch sonst meist so ist[1]), benutze ich $\varepsilon \text{ beob.}/\varepsilon \text{ ber.}$ zur zusammenfassenden Wiedergabe der Beobachtungen in Tabelle 5. Wo der Quotient gut konstant ist, ist das Mittel genommen, wo er einen Gang zeigt, der für $i/c = 0{\cdot}1$ interpolierte (gelegentlich auch extrapolierte) Wert. ε überschreitet nicht 50 Millivolt, die Stromdichte nicht 1 $\frac{\text{Milliamp.}}{\text{qcm}}$, also war Abscheidung von festem Salz ausgeschlossen.

Bei den grossen Schwankungen unter scheinbar konstanten Bedingungen ist auf Schwankungen der Temperatur und auf solche der Rührgeschwindigkeit zwischen 240 und 300 keine Rücksicht genommen, nur bei Rührgeschwindigkeiten um 100, wo „kleine Rührgeschw." steht, und $a = 0{\cdot}35$ zu erwarten ist, ist dieser Wert in Rechnung gezogen.

Einen innerhalb jeder Versuchsreihe konstanten Faktor $x > 1$, um den sich die beobachtete Spannung von der berechneten unterscheidet, finden auch Haber und Russ in ihrer Arbeit über die elektrische Reduktion[2]). Aber so wenig ihnen eine befriedigende Deutung dieser Tatsache gelingt, so wenig soll eine für diesen Fall versucht werden.

[1]) $\varepsilon \text{ beob.}/\varepsilon \text{ ber.}$ nimmt gewöhnlich etwas mit steigender Stromstärke ab; das bedeutet, dass $i \text{ beob.}/i \text{ ber.}$ nicht so rasch mit steigender Spannung abnimmt, als dem Gesetz $\varepsilon \text{ beob.}/\varepsilon \text{ ber.} = \text{konst.}$ entsprechen würde. — $\frac{i}{\varepsilon}$ nimmt, wie man sich an Tabelle 4 überzeugen kann, immer mit zunehmender Spannung zu; soweit stimmt die Theorie.

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 257 (1904).

Tabelle 5.

Indifferenter Elektrolyt	Konzentration an Zinksalz	Essigsäure [1])	$\frac{\varepsilon \text{ beob.}}{\varepsilon \text{ ber.}}$	Bemerkungen
1. Elektrolytisches Zink.				
KNO_3	5 mln	5 mln	14	
„	5	5	23	frische Lösung
„	5	5	16	kleine Rührgeschw.
„	5	5	12·5	später, andere Lösung
KCl	10	2	20	
„	1	2	1·5	
2. Eine von der folgenden verschiedene Sorte gewöhnlichen Zinks.				
KNO_3	5 mln	5 mln	12	
3. Gewöhnliches Zink, das auch zur Auflösung in HCl und Jod benutzt wurde.				
KNO_3	5 mln	5 mln	15	später 5
„	5	2	5·8	
„	5	2	6·1	kleine Rührgeschw.
„	5	2	7·5	später
„	5	2	5	zuletzt
„	10	2	13	
„	10	5	8	
„	2·5	2	3	
KCl	10	2	7·5	$w = 14$ Ohm
„	5	2	3·8	$(a = 1)$ 12
„	2·5	2	2·0	10
„	2·5	2	2·3	kleine Rührg.
„	1	2	0·8	ca. 5 (extrapol.)

Auffällig ist namentlich, wie die Abweichung mit abnehmender Zinkkonzentration immer kleiner wird; i selbst hängt bei gegebener Polarisation kaum von der Konzentration ab, statt ihr proportional zu sein. Bei $c = 1$-millinorm. zeigt unreines Zink sogar eine kleinere Spannung als berechnet, also ist $a = 0{\cdot}6$ wohl zu niedrig gegriffen.

Der Grund für die Abweichungen kann nicht der sein, dass der durch die Wegdiffusion der $Zn^{\cdot\cdot}$ bedingte Strom durch Abscheidung von Wasserstoff wesentlich geschwächt wurde, denn dann hätte ich 1. Gasentwicklung beobachten müssen, 2. müsste die relative Abweichung mit zunehmender Stromstärke abnehmen, während sie tatsäch-

[1]) Dadurch soll Abscheidung von $Zn(OH)_2$ verhindert werden. Um spontane Auflösung des Zinks möglichst zu verhindern, mit fünffachem Überschuss von Natriumacetat. Hier, wo die $H^{\cdot}$-Konzentration wahrscheinlich nicht verschwindend klein an der Grenzfläche wird, kommt es ja mehr auf die Stärke der Säure an als auf den Diffusionskoeffizienten. — Ich habe berechnet, dass nie während des Versuchs Erschöpfung der Säure durch das kathodisch entstandene Alkali oder nennenswerte Vermehrung der Zinkkonzentration eintrat.

lich zunimmt. Die unvollständige Dissociation kann auch nicht die Ursache sein, diese muss vielmehr den Strom vergrössern; denn zu der Diffusion der Zinkionen, die das durch die Formel gegebene Konzentrationsgefälle haben sollten, kommt noch die der halb- und undissociierten Anteile hinzu. Diese müssen wegen des grossen Überschusses eines Anions in konstantem Verhältnis zur $Zn^{\cdot\cdot}$-Konzentration stehen, also den Strom proportional vergrössern. Ist nur ein Teil der Oberfläche wirksam, was ja beim unreinen Zink naheliegt, so steht zu erwarten, dass i zwar kleiner als berechnet ist, aber normal von ε abhängt.

Es bleiben also nur folgende Annahmen übrig:

Erstens: Die beobachtete Spannung ist nicht die osmotisch wirksame, sondern durch einen Übergangswiderstand vergrössert. Besteht der Übergangswiderstand w, so ist statt $\varepsilon = 0{\cdot}029 \log\left(\frac{i}{ac} + 1\right)$ zu setzen:

$$\varepsilon = 0{\cdot}029 \log\left(\frac{i}{ac} + 1\right) + i\,w. \qquad (3)$$

Danach nähert sich die Beziehung zwischen i und ε der Proportionalität, und i muss mit steigendem ε schwächer zunehmen, als ohne Widerstand, wie auch gefunden. Berechnet man w nach Gleichung (3), so hat es Werte bis 200 Ohm und zeigt fast denselben Gang wie $\varepsilon_{\text{beob.}}/\varepsilon_{\text{ber.}}$. Es nimmt in den einzelnen Versuchsreihen mit steigendem Strom mehr ab, ist aber noch konstant genug, dass die Existenz des Übergangswiderstands möglich bleibt. Bei wechselnder Konzentration zeigt w sogar bessere Übereinstimmung als $\varepsilon_{\text{beob.}}/\varepsilon_{\text{ber.}}$, doch wächst es immer noch mit steigender Konzentration. Noch unabhängiger wird w von der Konzentration, wenn man $a = 1$ zugrunde legt; bei einigen Beobachtungsreihen in Tabelle 5 ist dies w angegeben, für $i/c = 0{\cdot}15$ interpoliert.

Da die Abweichungen bei reinem Zink sogar noch grösser sind als bei unreinem, kann der Übergangswiderstand wohl nur aus einer Wasserstoffhaut bestehen. Sollte sich das bestätigen, so gewinnt die S. 100 angedeutete Hypothese an Wahrscheinlichkeit, dass eine solche Wasserstoffhaut die Auflösung glatten Zinks in Säuren verzögert. Der Unterschied zwischen reinem und unreinem Zink liegt hier in demselben Sinne wie dort, ist aber viel kleiner. Die Unstimmigkeit, dass w mit steigender Zinkkonzentration zunimmt, während die Tendenz zur Wasserstoffbildung abnimmt, hat angesichts der Schwankungen unter scheinbar gleichen Bedingungen wenig zu bedeuten.

Eine zweite Möglichkeit, Verarmung der Metalloberfläche an Zink, ist wenigstens beim unreinen Zink nicht ausgeschlossen.

Eine dritte Möglichkeit ist ein schwach passiver Zustand des Zinks. Dieser lässt sich nach der von Wolf Müller[1]) modifizierten Theorie von Finkelstein[2]) so auffassen, dass im Metall ein Gleichgewicht zwischen zwei- und höherwertigen Ionen besteht, und dass die anodische Spannung, die ja hier in einer Verringerung der negativen Ladung der Grenzschicht des Metalls besteht, dort dies Gleichgewicht zugunsten der höherwertigen, schwerer in Lösung gehenden Ionen verschiebt[3]).

Weitern Aufschluss über diesen Fall kann das anodische Verhalten anderer, nicht wasserzersetzender Metalle bei kleinen Stromdichten geben.

Die drei Annahmen erklären auch, dass das zuckende Schwanken der Stromstärke, wie es bei der Elektrolyse von Jod und *HCl* infolge der Schwankungen des Rührers auftrat, hier um so weniger beobachtet wurde, je weiter die Stromstärke hinter der theoretischen zurückblieb.

Die sichern Ergebnisse dieser Untersuchung sind:

1. Bleihaltiges Zink löst sich in Salzsäure viel langsamer auf, als es müsste, wenn an der ganzen Oberfläche die Säurekonzentration verschwindend klein wäre.

2. Bei der Auflösung von reinem elektrolytischen Zink in Jodlösung ist die Konzentration des Jods an der Grenzfläche verschwindend klein, die Reaktionsgeschwindigkeit also nur durch die Diffusion des Jods bestimmt; bleihaltiges Zink löst sich mit kleinerer, mit der Zeit schnell abnehmender Geschwindigkeit auf.

3. Bei der anodischen Auflösung sowohl von reinem, als unreinem Zink in einer gut leitenden, an Zinksalz millinormalen Lösung hängt die Konzentration der Zinkionen an der Anode etwa der Nernstschen Formel entsprechend von der Polarisation ab, in stärkern (bis 10-millinorm.) Zinksalzlösungen ist sie kleiner, so dass die Stromdichte bei gegebener Polarisation fast unabhängig von der $Zn^{\cdot\cdot}$-Konzentration ist.

Eine einwandsfreie, alle drei Vorgänge zusammenfassende Theorie konnte nicht aufgestellt werden.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Göttingen ausgeführt.

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 577 (1904).

[2]) Die Passivität des Eisens: Diese Zeitschr. **39**, 91 (1901).

[3]) Dass Passivitätserscheinungen beim Zink vorkommen, hat kürzlich O. Sackur Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 841) bestätigt.

Greifswald, Oktober 1904.

Zum Thema: „Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie“.

Von

Erich Brunner.

(Mit 1 Figur im Text.)

Merkwürdigerweise habe ich bei der Diskussion der Gleichung:

$$\text{Reaktionsgeschw.} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chem. Widerstand}}$$ einen wesentlichen Umstand nie erwähnt gefunden, nämlich dass die Gleichung für wechselnde Konzentrationen überhaupt nicht gilt, wenn man unter „treibender Kraft“ den Abfall der freien Energie beim Umsatz von n_1 Molen a, n_2 Molen $b\ldots$ zu n_1' Molen a', n_2' Molen $b'\ldots$ versteht, wobei die Gesamtmenge so gross gedacht ist, dass sich die Konzentrationen durch diesen Umsatz nicht merklich ändern (mit andern Worten: wenn man als treibende Kraft den negativ genommenen Differentialquotienten der freien Energie nach der umgesetzten Menge definiert). Dieser Abfall ist in Gasgemischen oder verdünnten Lösungen:

$$R\,T\left(\ln \frac{c_a^{n_1} \cdot c_b^{n_2} \ldots}{c_{a'}^{n_1'} \cdot c_{b'}^{n_2'} \ldots} - \ln K\right), \tag{1}$$

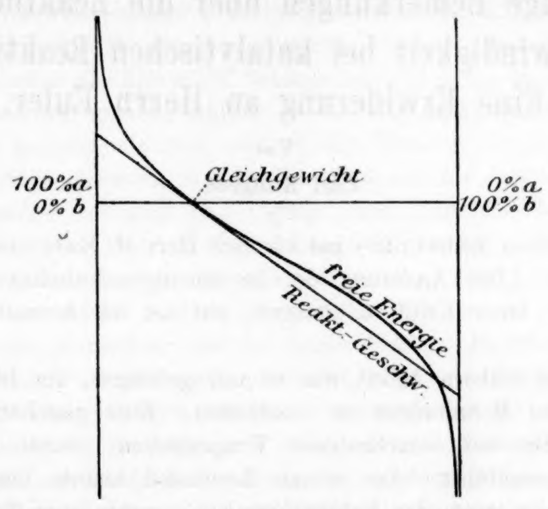
die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen:

$$k_1\,(c_a^{n_1} \cdot c_b^{n_2} \ldots - K \cdot c_{a'}^{n_1'} \cdot c_{b'}^{n_2'} \ldots), \tag{2}$$

Ausdrücke, die zwar an derselben Stelle Null werden, aber durchaus nicht proportional sind, wie die Figur für den einfachen Fall $n_1 = n_1' = 1$, $n_2 = n_2' = 0$ zeigt, der bei gegenseitiger Umwandlung von Isomeren und bei Verbindung eines gelösten Stoffs mit dem Lösungsmittel realisiert ist. Die Einheiten sind so gewählt, dass beide Ausdrücke in der Nähe des Gleichgewichts zusammenfallen. K ist gleich 3 angenommen.

Der wichtigste Unterschied beider Funktionen in den allgemeinen Formen (1) und (2) ist, dass die treibende Kraft, aber nicht die Reaktionsgeschwindigkeit unendlich wird, wenn ein an der Reaktion beteiligter Stoff ganz fehlt. Zum Beweis, dass man das kinetische Massenwirkungsgesetz in genügender Entfernung vom Gleichgewicht geprüft

untersucht hat, um zwischen Proportionalität mit (1) oder (2) zu entscheiden, genügt der Hinweis, dass es bei irreversiblen Reaktionen für die Reaktionsgeschwindigkeit gleichgültig ist, wieviel von Reaktionsprodukten — katalytische Wirkung dieser ausgeschlossen — zugegen ist, während der Abfall der freien Energie sehr davon abhängt.



Somit ist insbesondere nicht der geringste Grund zu der, wie ich aus Gesprächen weiss, bisweilen vertretenen Annahme vorhanden, dass, wenn es möglich wäre, ein homogenes System völlig frei von den Produkten einer möglichen Reaktion zu machen, diese Reaktion mit im ersten Augenblick unendlicher Geschwindigkeit einsetzen würde.

Greifswald, Oktober 1904.

Einige Bemerkungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen. Eine Erwiderung an Herrn Euler.

Von

Carl Kullgren.

1. In dieser Zeitschrift[1]) hat kürzlich Herr H. Euler meine Mitteilung[2]) über: „Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur", einer Kritik unterzogen, auf die ich hiermit entgegnen möchte.

In einer frühern Arbeit war es mir gelungen, die Dissociationskonstante des Rohrzuckers zu bestimmen. Eine gleichartige Untersuchung, aber bei verschiedenen Temperaturen, wurde später von Madsen ausgeführt. Aus seinen Resultaten konnte ich leicht die Dissociationskonstante des Rohrzuckers bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Davon ausgehend, dass die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur der Hauptsache nach auf einer entsprechenden Änderung der Dissociationsverhältnisse von Wasser und Rohrzucker beruht, fand ich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der so berechneten und der beobachteten (d. h. mit Arrhenius' Formel berechneten) Änderung der Inversionsgeschwindigkeit und fügte hinzu, dass „hiermit also — wohl zum ersten Male — nachgewiesen worden sei, wie die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur der Hauptsache nach auf eine Änderung der Dissociationsverhältnisse der reagierenden Körper zurückgeführt werden kann."

Herr Euler scheint nun zu meinen, dass dieses bereits zuvor von ihm nachgewiesen worden sei, welcher Meinung ich keineswegs beistimmen kann. Um gewisse andere Missverständnisse zu berichtigen, möge die Frage etwas ausführlicher erörtert werden, als es sonst notwendig gewesen wäre.

Die Ausdehnung des Ionbegriffs auch auf die sogenannten Nichtelektrolyte erscheint als eine selbstverständliche Sache der Entwicklung

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 353 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **43**, 710 (1903).

der Dissociationstheorie. Schon in seiner Gradualabhandlung vermutet Arrhenius (wie Euler anmerkt), dass die Theorie künftighin auch die Nichtelektrolyte umfassen wird, und einen Schritt in dieser Richtung bedeutet es wohl, wenn er die Rohrzuckermoleküle hinsichtlich der Inversion in aktive und inaktive einteilt. Dieselbe Benennungsart hatte ja Arrhenius anfangs auch für die reagierenden Teile der Elektrolyte angewandt. Es sei ferner daran erinnert, dass Arrhenius frühzeitig Wasser als Elektrolyt behandelte, und doch kann ja dieser Körper ebenso wie manche andere zu den Nichtelektrolyten gerechnet werden. Es scheint mir also, als sei der Urheber der Dissociationstheorie der erste gewesen, der die Theorie auch für die Nichtelektrolyte anzuwenden versucht hat. Später sind Versuche in derselben Richtung von verschiedenen Seiten gemacht worden. Der früheste derselben findet sich wohl in einer Mitteilung von Löb[1]), an die dieser Verfasser selbst neulich erinnert hat. Er schreibt dort: „Ich mache also die Annahme, dass im Augenblick der Reaktion der chemische Austausch in Ionenform stattfindet, ohne eine dauernde Beeinflussung der Dissociationsverhältnisse vorauszusetzen. Vielleicht wird es möglich sein, die katalytische Wirkung vieler Substanzen gerade auf das Vermögen zurückzuführen, Ionen bei andern Substanzen zu erzeugen und sie auf diese Art reaktionsfähig zu machen.“ Ohne diese Mitteilung von Löb zu kennen, habe ich in einer Arbeit[2]) über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Verseifung von Äthylacetat dieselbe Frage berührt. Ich wies darauf hin, dass die Untersuchung mit Notwendigkeit zu der Annahme führte, dass (da eine Änderung des Dissociationsgrades des Elektrolyts nicht stattfand) die Änderung in der Anzahl der reagierenden Ionen auf verschiedene Verhältnisse bei dem Nichtelektrolyten, in diesem Fall dem Äthylacetat, zurückgeführt werden muss. Später[3]) hat bekanntlich Herr Euler in einer Reihe von Abhandlungen diese Anschauung zu entwickeln versucht, dass nämlich auch Umsetzungen der Nichtelektrolyten als Ionenreaktionen zu betrachten sind. Etwas positiv Neues ist dabei — soweit ich sehen kann — nicht zutage gebracht worden. Unter Zugrundelegung dieser Anschauung hat nun Herr Euler van 't Hoffs Formel für die Änderung des Gleichgewichtskoeffizienten mit der Temperatur auf die Inversion angewandt. Damit war jedoch wenig gewonnen. Werden die Um-

[1]) Zeitschr f. Elektrochemie **3**, 42 (1896).

[2]) Bihang t. Vet. Akad. Handl. Stockholm **24**, Afd. II. Nr. 3 (1898); auch Diese Zeitschr. **37**, 613 (1901).

[3]) Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl. Stockholm 1899, Nr. 4.

setzungen der Nichtelektrolyten als Ionenreaktionen betrachtet (und das war schon früher geschehen), so ergibt sich als natürliche Konsequenz, dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur von der Änderung der Dissociationskonstanten abhängt. Es scheint mir kaum der Mühe wert, hierauf hinzuweisen. Von Interesse wird die Frage erst dann, wenn gezeigt werden kann, dass die beobachtete Geschwindigkeitsänderung bei der Reaktion wirklich der angeführten Theorie entspricht. Dieses letztere zeigte ich in meiner Mitteilung, und das war nicht bisher getan, weshalb ich mich für völlig berechtigt hielt und noch halte zu schreiben, dass es das erste Mal war, dass eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur als auf einer Änderung der Dissociationsverhältnisse beruhend nachgewiesen wurde. Hätte ich mich indessen daran erinnert, dass Herr Euler auch mit Bezug auf die Inversion van't Hoffs obengenannte Formel angeführt hat, hätte ich dieses natürlich erwähnt, ohne dass dadurch — wie aus dem Angeführten ersichtlich — an dem Sachverhalt etwas geändert worden wäre.

2. Herr Euler bemerkt, dass ich die Bedeutung der Dissociationskonstanten, die ich angewandt, nicht erkannt hätte. Die Dissociationskonstante des Rohrzuckers ist nämlich aus der Hydrolyse von Natriumsaccharat berechnet worden, wodurch also die Konstante für Rohrzucker als Säure erhalten worden sei. Und als Säure könne Rohrzucker bei der Inversion nicht auftreten, denn dann werde beispielsweise die Wirkung des Katalysators unerklärlich.

Diese Bemerkung liegt allzunahe, als dass ich sie nicht selbst mir gemacht hätte. Dieses hätte auch daraus ersehen werden können, dass ich in dem kritisierten Aufsatz ausdrücklich darauf hingewiesen habe, dass die fragliche Dissociationskonstante dann nicht für die Berechnung der Inversionsgeschwindigkeit in solchen Fällen anzuwenden wäre, wo die Lösung durch Zuführung neuer Stoffe geändert wird. Damit dieses nämlich möglich wäre, müsste man, wie ich anführte, erst den Reaktionsmechanismus bei der Inversion kennen. Als mir nun eben durch Herrn Eulers Arbeit über die Theorie der Katalyse klar geworden war, dass die bis dahin vorliegenden Versuche, die Wirkung des Katalysators durch Dissociationsänderungen zu erklären, misslungen waren, erachtete ich es nicht für notwendig, auf die Frage einzugehen, ob die Anwendung der erwähnten Dissociationskonstante für Rohrzucker sich mit einer annehmbaren Auffassung von der Wirkung des Katalysators vereinigen liess.

Nun schreibt Herr Euler (Seite 356): „Zu der einfachsten Deu-

tung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren, z. B. *HCl*, kommt man auf Grund meines für die Katalysen gegebenen Prinzips . . . . ." Wäre dieses der Fall, so würde ja wirklich Grund vorliegen, zu prüfen, ob meine Berechnungsweise mit diesem Prinzip vereinbar ist. Ich kann dem aber nicht beistimmen, dass Herr Euler ein Prinzip gegeben, wodurch das Phänomen der Katalyse seine Erklärung erhalten hätte. Es ist natürlich nicht schwer, zu behaupten, dass, wenn eine Reaktion in einem Fall schneller verläuft als in einem andern, dieses darauf beruhen kann, dass die Konzentration der reagierenden Körper im erstern Falle grösser gewesen als in dem letztern. Die Schwierigkeit liegt darin, zu finden, weshalb der Katalysator diesen Effekt zustande bringt, und in diesem Punkte versagt Herrn Eulers Beweisführung.

Abgesehen von dieser kleinen Kontroverse zwischen Herrn Euler und mir möchte es angebracht sein, das genannte „Prinzip" näher zu prüfen. Zwar hat Wegscheider, wie mir scheint, in völlig zwingender Weise gezeigt, dass Herrn Eulers Darstellungen auf unrichtigen Voraussetzungen ruhen, da aber der letztgenannte Verfasser nichtsdestoweniger an seinen Vorstellungen festzuhalten scheint, ist es notwendig, auch hier auf eine Kritik einzugehen. Sie fällt um so weniger schwer, als man in der Hauptsache nur Herrn Eulers eigene verschiedene Darstellungen anzuwenden braucht.

Das von Herrn Euler gewählte Beispiel ist die Zersetzung der Ester. In seiner ersten hierüber publizierten Abhandlung[1]) zerlegt er diese Reaktion in zwei voneinander abhängige Prozesse (Seite 321):

$$CH_3COO' + H^{\cdot} = CH_3COOH$$
$$C_2H_5^{\cdot} + OH' = C_2H_5OH.$$

Die erste dieser Reaktionen wird von dem Katalysator (der Säure) proportional ihrem *H*-Ionengehalt beschleunigt, und dasselbe, meint Herr Euler, finde auch bei der letztern Reaktion statt, „dadurch, dass zugleich mit den aus den Wassermolekeln zu ersetzenden Wasserstoffionen eine gleiche Anzahl Hydroxylionen frei werden und zur Reaktion kommen." Hierdurch würde die Geschwindigkeit des Vorgangs:

$$\text{Ester} + \text{Wasser} \rightarrow \text{Essigsäure} + \text{Äthylalkohol}$$

in der Richtung von links nach rechts proportional der Konzentration der *H*-Ionen vergrössert. Es ist indessen kein Grund vorhanden, weshalb nicht die Reihenfolge der beiden Reaktionen die umgekehrte sein könnte, wodurch das Räsonnement folgende Gestalt erhielte. Die Säure setzt die Konzentration der *OH*-Ionen herab, und hierdurch wird die

[1]) Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl. Stockholm 1899, Nr. 4.

Bildung von Alkohol verlangsamt. In demselben Masse, wie die OH-Ionen verbraucht werden, kommen neue vom Wasser hinzu, und damit auch eine gleich grosse Anzahl H-Ionen. Mit derselben Geschwindigkeit, mit der die Alkoholbildung vor sich geht, muss folglich auch die Essigsäurebildung vor sich gehen. Von diesem Gesichtspunkt aus gesehen, müsste also der Katalysator die entgegengesetzte Wirkung haben, als es in Wirklichkeit der Fall ist.

Auf den Einfluss des Katalysators auf die Gegenreaktion geht Herr Euler nicht ein, sondern äussert (S. 322) bloss ein paar allgemeine Worte darüber. Es ist jedoch nicht notwendig, bei dieser Darstellung länger zu verweilen, da der Verfasser bereits in seinem nächsten Aufsatz[1]) einen etwas andern Standpunkt einnimmt. Herr Euler betrachtet hier die Esterzersetzung als eine gewöhnliche Hydrolysenreaktion bei Salzen und erhält die bekannte Formel $K_5 = \frac{K_1 . K_4}{K_2 . K_3}$, wo K_5 die Hydrolysenkonstante und die übrigen K die Dissociationskonstanten für Ester, Wasser, Alkohol und Essigsäure sind (welch letztere in diesem Aufsatz vom Verfasser in den meisten Fällen als Base betrachtet wird). Die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten in jeder Richtung werden ausgedrückt durch:

$$k \text{ [Ester] [Wasser] und } k_1 \text{ [Alkohol] [Säure]}.$$

Daraus erhält man $k = \varkappa K_1 K_4$ und $k_1 = \varkappa K_2 K_3$, so dass die Zerlegungsgeschwindigkeit sein würde:

$$\frac{-d\varepsilon}{dt} = \varkappa \{[CH_3CO][C_2H_5O] \times [H][OH] - [C_2H_5O][H] \times [CH_3CO][OH]\}$$

Zur Erklärung der Wirkung des Katalysators schreibt Herr Euler (S. 3206): „Durch den Katalysator wird das Verhältnis der Konstanten $K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$ nicht geändert, wohl aber die Grösse von Zähler und Nenner, und zwar, wenn mit $[H^{\cdot}]$ die Konzentration der vom Katalysator gelieferten Wasserstoffionen bezeichnet wird, = im Verhältnis $\frac{1}{1 + kH^{\cdot}}$." Herr Euler bezeichnet und behandelt $K_1 - K_4$ als Konstanten. Wie da diese „Konstanten" durch die Gegenwart des Katalysators sich sollten ändern können, ist eine Sache, die offenbar näherer Erklärung bedarf. Aber auch wenn diese Behauptung Herrn Eulers als richtig angenommen würde, wie soll man es verstehen, dass die Zunahme von $K_1 K_4$ und $K_2 K_3$ die angegebene wird? Es ist dies dasselbe, wie dass das Produkt $[CH_3CO][C_2H_5O] \times [H][OH]$ in derselben Proportion bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3202 (1900).

Zusatz von Säure zunehmen sollte. Es braucht nicht darauf hingewiesen zu werden, dass es völlig unerklärlich ist, weshalb das letztere stattfinden sollte, da in dem Ausdruck $[H][OH]$ enthalten sind. Hier hat es Herr Euler nicht für nötig befunden, näher anzudeuten, weshalb die Esterzersetzung durch den Katalysator beschleunigt werden sollte; aus der Formel für $\frac{dE}{dt}$ geht das nicht hervor.

In dem folgenden Aufsatz[1]) gibt Herr Euler wieder eine neue Erklärung. Der einzige Effekt des Katalysators besteht nun im folgenden (S. 649): „Es kommen in die Lösung . . . Wasserstoffionen, Chlorionen, nichtdissociierte Salzsäure, und gewisse Mengen Acetylchlorid und Äthylchlorid. Dieser letztere Umstand, die Anwesenheit von, wenn auch sehr geringen Mengen, Acetylchlorid und Äthylchlorid ist charakteristisch und soll gegenüber der oft ausgesprochenen Ansicht, dass der Katalysator bei der Reaktion vollkommen unverändert bleibt, besonders hervorgehoben werden.“ Wie man sieht, hat Herr Euler hier eine recht alte Anschauung zu Hilfe genommen. Nun wäre indessen die Richtigkeit derselben bewiesen, denn in der Lösung finden sich nicht bloss Chlorionen, sondern auch Acetyl- und Äthylionen.

Nach dieser Darstellung muss der Katalysator die Anzahl CH_3CO- und C_2H_5-Ionen vermehren. Das Räsonnement ist folgendes: In der Lösung befinden sich ausser andern Ionen auch Cl-, C_2H_5CO- und C_2H_5-Ionen (denn der Ester kann auf zweierlei Weise dissociiert sein). Es müssen sich also Acetylchlorid und Äthylchlorid bilden, und zwar in Mengen, die den Konzentrationen der betreffenden Ionen proportional sind. Die Dissociationskonstanten des Acetylchlorids und des Äthylchlorids sind grösser als die entsprechende Konstante des Äthylacetats. „In jedem Zeitteil werden beträchtliche Mengen von Acetylchlorid und Äthylchlorid sich bilden und wieder zersetzen. Dies ist offenbar gleichbedeutend mit einer Vermehrung der Ionen CH_3CO und C_2H_5.“ Vermutlich meint Herr Euler, dass die erwähnte Zunahme der Konzentrationen der betreffenden Ionen auch eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich führt. Die Sache ist aber zum mindesten zweifelhaft, da es nicht nur diese beiden Arten von Ionen sind, die an der Reaktion teilnehmen. Übrigens braucht es nur hervorgehoben zu werden, dass nach Herrn Eulers Darstellung ein Chlorid, z. B. $NaCl$ (oder irgend ein beliebiger starker Elektrolyt) denselben oder richtiger einen grössern Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben müsste als HCl. Und das entspricht doch nicht der Wirklichkeit.

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 641 (1901).

Ausser den bisher erwähnten liegen noch ein paar andere Mitteilungen von demselben Verfasser bezüglich des Katalysenproblems vor. In der einen[1]) wird der Ester als auf zweierlei Weise dissociiert betrachtet. Was damit in diesem Fall gewonnen wäre, scheint in den Deduktionen angegeben zu sein, die auf S. 410 vorkommen. Ich beschränke mich darauf, zu bemerken, dass das Resultat dieser Deduktionen einer Erklärung bedarf.

Herrn Eulers Erörterung des Katalysenproblems erscheint, wie ersichtlich, ziemlich unklar. Sie wechselt in hohem Grade in den verschiedenen Mitteilungen, und das Endresultat ist nur negativer Art. Hiermit ist natürlich keineswegs gesagt, dass nicht die Dissociationstheorie auch auf dieses Gebiet sollte ausgedehnt werden können, sondern bloss dass die richtige Form hierfür noch nicht gefunden ist. Es ist unmittelbar klar, dass das Gesetz der Massenwirkung nicht in seiner gewöhnlichen Form für diese Dissociationsverhältnisse verwendet werden kann, da auch die Zeit in Betracht gezogen werden muss. Wir kehren nun zu der Frage zurück, die diese Erörterungen veranlasst hat.

Herr Euler hatte gemeint, dass die von mir angewandte Dissociationskonstante für Rohrzucker nicht bei Berechnungen bezüglich der Inversion verwendet werden kann. Er bemerkt, dass der Zusatz einer Säure die fragliche Dissociation beim Rohrzucker bis zum Verschwinden zurückdrängen müsste, was ja mit der tatsächlichen Wirkung der Säure nicht in Einklang stehen würde. Es ist aber nach dem Obigen klar, dass die Anwendung der Dissociationstheorie uns bisher durchaus noch keine Klarheit über den Reaktionsmechanismus in dem fraglichen Fall verschafft hat, nur dass die Ursache für die Wirkung des Katalysators noch immer in Dunkel gehüllt ist. Abgesehen davon, dass man zur Vorsicht verpflichtet ist, wenn es gilt, die Einwirkung eines Elektrolyts auf die Dissociation eines Nichtelektrolyts zu beurteilen, hängt wohl die Inversion nicht bloss von einer Art Ionen ab, sondern auch von andern, und Herr Euler selbst hat in dem Versuch, die Wirkung des Katalysators bei der Esterzersetzung zu erklären, Übereinstimmung mit der Wirklichkeit finden wollen, trotzdem der Katalysator in demselben Grade wie oben die Konzentration bei einem der reagierenden Ionen, nämlich dem *OH*-Ion, herabsetzt.

Es hat also gar kein Interesse, die Frage zu diskutieren, ob das Saccharosanion an der Inversion teilnimmt oder nicht; weder mit diesem, noch — wie ich gleich zeigen werde — einem andern Saccharoseion

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 405 (1901).

haben wir eine annehmbare Vorstellung von dem Mechanismus der Inversion. Ich habe daher die Dissociationskonstante des Rohrzuckers in einem Fall angewendet, wo weder darauf, wie die Inversion vor sich geht, noch viel weniger auf die Wirkung des Katalysators Rücksicht genommen zu werden braucht; ich habe dabei nur vorausgesetzt, dass die Zunahme der Dissociationsgrade bei den reagierenden Körpern entscheidend ist für die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, und habe gute Übereinstimmung mit der Wirklichkeit gefunden. Die Kritik, die sich darauf gründet, dass diese Dissociationskonstante nicht in einem Fall angewendet werden kann, wo man nicht die geringste Kenntnis davon hat, wie die Anwendung geschehen soll, ist offenbar wirkungslos.

Ich will hinzufügen, dass es mir nicht unmöglich erscheint, dass die mehrerwähnte Dissociationskonstante eine andere Bedeutung als die bisher angenommene haben kann.

3. Herr Euler hat schliesslich in dem gegen mich gerichteten Aufsatze zeigen wollen, wie die Inversion aufzufassen ist. Er gibt folgende zuversichtliche Darstellung: „Es kommen vielmehr für die Inversion des Rohrzuckers zwei andere Ionenspaltungen in Betracht. Diejenige, bei welcher der Rohrzucker wie ein Salz in ein organisches Anion und ein organisches Kation, also ein Lävulose- und ein Dextroseion zerfällt, und diejenige, bei welcher der Rohrzucker als Base in das Kation $C_{12}H_{21}O_{10}^{\cdot}$ und OH' zerfällt.“ Und weiter: „Zu der einfachsten Deutung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren, z. B. HCl, kommt man . . . unter der Annahme, dass die Konzentration der Saccharosekationen die Inversionsgeschwindigkeit bedingt, dass es also diese Ionen sind, welche die Inversion erleiden.“ Der Verfasser meint, es folge aus dieser Auffassung, dass die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration der Säure proportional ist. Fragen wir nun, wie wird sich die Inversionsgeschwindigkeit nach dieser Anschauung mit der Temperatur ändern? Da der Katalysator (starke Säure) hierbei kaum seinen Dissociationsgrad ändert, bleibt die Konzentration der H-Ionen nahezu konstant; hieraus folgt, dass die Konzentration der OH-Ionen sehr stark zunimmt, was wieder zur Folge hätte, dass die Konzentration des Saccharosekations abnimmt. Die Inversionsgeschwindigkeit sollte demnach bei höhern Temperaturen abnehmen! Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, muss man annehmen, dass die fragliche Dissociation des Rohrzuckers in einem Grade mit der Temperatur zunimmt, wie er bisher für keinen andern Körper bekannt ist. Damit sind aber die Schwierigkeiten nicht überstanden. Die Formel des Invertzuckers ist $C_{12}H_{24}O_{12}$

und des Saccharosekations $C_{12}H_{21}O_{10}$. Damit die letztere in die erstere übergehe, ist offenbar eine Zuführung von OH und H_2O erforderlich. Gelangen die OH-Ionen zur Reaktion, so verschwindet das gute Resultat der Hypothese, denn in solchem Fall kann die Inversionsgeschwindigkeit nicht länger proportional der Konzentration der Säure sein. Übrigens könnte man ja denken, dass eine Reaktion zwischen $C_{12}H_{21}O_{10}^{\cdot}$ und OH' nichts anderes als gewöhnlichen Rohrzucker ergibt, und von solchem gab es genug vorher. Dann bleibt wohl nichts anderes als die Annahme übrig, dass $C_{12}H_{21}O_{10}^{\cdot}$ mit H-Ionen (obwohl alle beide Kationen sind) reagiert, oder besser, dass $C_{12}H_{21}O_{10}^{\cdot}$ mit sowohl einem H-Ion wie einem OH-Ion gleichzeitig reagiert. Es ergibt sich später dennoch die Notwendigkeit, OH-Ionen wieder reagieren zu lassen, denn sonst kommt man nicht zu der notwendigen Atomzahl. Dadurch fällt aber wieder das gute Resultat der Deutung hin, die Herr Euler gegeben.

Was die zweite Möglichkeit betrifft, dass Rohrzucker in Dextrose- und Lävuloseionen dissociiert wird, welche Möglichkeit übrigens nicht in demselben Grade Herrn Eulers Sympathien besitzt wie die erste, so sei bloss bemerkt, dass die Inversion dann (wenigstens soweit sie die ursprünglichen Körper betrifft) völlig gleichartig mit der Esterzersetzung sein würde, und da es Herrn Euler bisher nicht gelungen ist, den Reaktionsmechanismus bei dem letztgenannten Prozess klarzustellen, hat man Grund anzunehmen, dass das Resultat bezüglich des erstgenannten dasselbe sein wird.

Stockholm, Technische Hochschule.

Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits.

Erwiderung auf die von Kurt Arndt gegen meine erste Abhandlung erhobenen Einwände.

Von

Arthur A. Blanchard.

Die neulich erschienene zweite Abhandlung Arndts[1]) enthält hauptsächlich eine Diskussion und Kritik meiner Abhandlung[2]). Teilweise auf seine neuern Versuche sich stützend, bestreitet Arndt mehrere meiner Ergebnisse und Schlüsse. Der Beseitigung seiner Einwände sind diese Zeilen gewidmet.

Arndt betont zunächst selbst, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits im höchsten Grade von geringen Spuren freier salpetriger Säure abhängig ist[3]). Deshalb scheint es — wie ich schon in meiner ersten Abhandlung ausgeführt habe — nicht angemessen, über den Einfluss verschiedener Zusätze auf die Reaktionsgeschwindigkeit Schlüsse zu ziehen, falls der Einfluss dieser Zusätze auf die Konzentration der salpetrigen Säure nicht genau bekannt ist. In meinen Versuchen war deswegen die Konzentration der freien salpetrigen Säure sowie des $H^{\cdot}$-Ions durch Anwesenheit bestimmter Mengen einer schwachen Säure (gewöhnlich Essigsäure) und ihres neutralen Salzes festgelegt.

Arndt findet (loc. cit. 572), dass meine Versuchsbedingungen „in chemischer Hinsicht verwickelter seien als die von ihm gewählten". Dies kann aber wohl nicht aus dem von ihm (Seite 572) angeführten Grunde sein: — „Indem Blanchard viel Essigsäure zufügt, zersetzt er sofort einen grossen Teil des Nitrits, so dass viel Stickoxyd usw. frei wird". Tatsächlich ist in jeder meiner Versuchsreihen die Menge des durch Essigsäure umgesetzten Nitrits sehr klein (wie im berechneten Fall, Seite 697), und wie schon gezeigt, kann der Betrag der Nebenreaktion neben dem der Hauptzersetzung vernachlässigt werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **45,** 571 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **41,** 681 (1902).

[3]) wie auch in seiner ersten Abhandlung: Diese Zeitschr. **39,** 64 (1901).

Arndt stellt eine beträchtliche Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit des reinen Ammoniumnitrits durch Zusatz von Neutralsalzen fest[1]). Doch ist seine Erklärung dieser Wirkung nach meiner Ansicht unvollständig. Es kommen noch zwei andere wichtige Faktoren hinzu, die die Geschwindigkeit bedeutend beeinflussen können: 1. Die zugesetzten Salze können, wenn sie auch gegen die gewöhnlichen Indikatoren neutral reagieren, dennoch genügend grosse Spuren freier Säure oder Base enthalten, um einen beträchtlichen Einfluss auf diese Reaktion auszuüben. 2. Die von Arndt benutzten Lösungen wurden durch Vermischung von Baryumnitrit mit Ammoniumsulfat bereitet, wobei der entstandene Niederschlag des Baryumsulfats von dem Reaktionsgemisch nicht getrennt wurde. Bei der Fällung reisst aber Baryumsulfat immer geringe Mengen anderer in der betreffenden Lösung enthaltener Elektrolyte mit, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es besonders starke Absorptionsfähigkeit für Basen oder für Säuren besitzt[2]). Diese Vermutung wird durch die Beobachtung Arndts bekräftigt, dass Chlorkalium verschieden stark wirkt, je nachdem es vor der Fällung des Baryumsulfats dem Baryumnitrit beigemischt wird oder nach Entstehen des Niederschlags in das Reaktionsgemisch eingetragen wird. Die Versuche Arndts über die Verzögerung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits durch die Neutralsalze selbst haben also einen fraglichen Wert. Bei Anwesenheit von Neutralsalzen in hoher Konzentration befindet sich aller Wahrscheinlichkeit nach ein beträchtlicher Teil des Lösungsmittels im Zustand schwacher, chemischer Bindung mit demselben[3]). Es ist also die aktive Menge des Lösungsmittels verändert, und schon aus diesem Grunde ist ein Einfluss der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Ich habe einige Vorversuche über den Einfluss der Neutralsalze ausgeführt, wobei ich die in der Arndtschen Arbeit vorhandenen Fehlerquellen zu vermeiden suchte. Im allgemeinen scheinen diese Versuche seine Beobachtungen zu bestätigen, dass der Einfluss der Kaliumsalze grösser ist, als der der Natriumsalze, und dieser letztere grösser, als der der Magnesiumsalze, ferner dass die Sulfate stärker wirken, als die Nitrate. Dieser

---

[1]) Siehe seine erste Abhandlung.

[2]) Siehe z. B. Whitney und Ober, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 852 (1901). Das kolloidale Arsensulfid schliesst, durch einen neutralen Elektrolyt ausgefällt, eine merkliche Menge Base ein, wobei die zurückbleibende Lösung um einen gleichen Betrag sauer wird.

[3]) Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 330; auch Blanchard, Journ. Amer. Chemie Soc. **26**, 1315.

Einfluss aber hat nach meinen Versuchen einen geringern (im allgemeinen weniger als den halben) Betrag, als ihn Arndt gefunden hatte. Von der Mitteilung der diesbezüglichen Daten nehme ich Abstand, bis ich deren genügend gesammelt habe, um sichere Schlüsse ziehen zu können. Trotz des festgestellten Einflusses der Neutralsalze, scheint es mir dennoch, dass die Anwesenheit von Elektrolyten in meinen Reaktionsgemischen bis zu 3-molar. Konzentration die Richtigkeit meiner Schlüsse nicht bedeutend beeinträchtigt. Wie ich schon in meiner ersten Abhandlung betont habe, wurde in jeder meiner Versuchsreihen die Konzentration aller Bestandteile mit Ausnahme des einen, der in Betracht kam, konstant gehalten; also hingen die Geschwindigkeitsveränderungen nur von der Konzentration dieses einen Stoffs ab. Meine Schlussfolgerungen sind jedoch insoweit unrichtig, als die Konzentration der freien $NH_4^{\cdot}$-, resp. NO_2'-Ionen den geringen Zusätzen von NH_4NO_3 und $NaNO_2$ nicht genau proportional sind. Es ist aber unwahrscheinlich, dass in meinen Reaktionsgemischen (wo alle Ionen einwertig waren) Komplexe entstehen, deren Bildung von einer höhern Potenz als der ersten abhängt. Die anscheinenden Abweichungen von Lösungen starker Elektrolyte von den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes werden sich vielleicht durch Hydratation des gelösten Stoffs erklären lassen. Jedenfalls ist in der gewöhnlichen Lösung eines Elektrolyts die Abweichung von einem Faktor abhängig, der mit der Konzentration sich ändert. Da bei meinen Versuchen in jeder Reihe die Konzentration des Elektrolyts, um dessen Dissociation es sich handelt, klein ist im Verhältnis zur Konzentration der andern in konstantem Überschuss vorhandenen Elektrolyte, so darf wohl angenommen werden, dass dieser Faktor praktisch konstant ist. Daher sollte die Menge undissociierten Nitrits dem $NaNO_2$-Zusatz exakt proportional sein, wenn eine kleine Menge NO_2'-Ionen (als $NaNO_2$) einer Lösung zugeführt wird, die an positiven Ionen sehr konzentriert ist. Ganz dieselbe Folgerung gilt natürlich für die NH_4NO_3-Zusätze.

Also sind in meinen Versuchen die Beziehungen komplizierter, als die von Arndt gewählten. Hingegen glaube ich, dass die möglichen Fehlerquellen nicht unberücksichtigt geblieben sind.

Arndt bestimmte die Dissociationskonstante der salpetrigen Säure nach der Leitfähigkeitsmethode und fand dabei einen Wert, der dem von Schumann nach derselben Methode gefundenen sehr nahe ist. Die von mir angewandte Methode, diesen Wert aus der Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits zu bestimmen, verwirft er. Nach einer Diskussion meiner Berechnungsweise schlägt er eine

andere vor, die er auch ausführt, die er aber selbst als falsch erkennt. Daraus aber, dass er nach dieser falschen Berechnungsweise beinahe denselben Wert gefunden hat, wie ich nach der meinigen, folgt noch nicht, dass meine Methode falsch sei. Und wenn Herr Arndt diesen Schluss zieht, so fehlt er damit gegen eine allgemeingültige logische Regel.

Seine weitern Versuche ergaben, dass Zusätze ungefähr äquivalenter Mengen Schwefelsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure nur wenig verschiedene Werte der Beschleunigung der Zersetzung des Ammoniumnitrits verursachen, obgleich diese Säuren einen sehr verschiedenen Dissociationsgrad aufweisen. Die Ursache für dieses sonderbare Verhalten ist aber in seinen Versuchsbedingungen enthalten. Bei 70° erfolgt die Zersetzung der salpetrigen Säure unter Stickoxydgasentwicklung sehr geschwind. Starke Schwefelsäure setzt sofort einen äquivalenten Betrag salpetriger Säure in Freiheit, deren grösster Teil sich so geschwind unter Stickoxydentwicklung zersetzt, dass sie nicht Zeit hat, die Ammoniumnitritzersetzung messbar zu beschleunigen. Anderseits wird durch Essigsäure nur ein geringer Teil der äquivalenten Menge salpetriger Säure in Freiheit gesetzt. Dieser kleine Teil der salpetrigen Säure ist von dem Gleichgewichte mit seinen Zersetzungsprodukten viel weniger entfernt und bleibt deshalb längere Zeit in der Lösung unzersetzt, da nach Saposchnikoff[1]) das Gleichgewicht zwischen der salpetrigen Säure und ihren Zersetzungsprodukten — annähernd wenigstens — durch die Gleichung:

$$C^3_{HNO_2} = K \cdot C^2_{NO} \cdot C_{HNO_3}$$

ausgedrückt werden kann. Also ist fast die ganze Menge der durch Essigsäure in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure bei der Beschleunigung der Zersetzung des Ammoniumnitrits wirksam. Der durch Zersetzung verschwundene Betrag derselben wird sofort durch die anwesende Essigsäure und NO_2'-Ionen nachgebildet. Bei meinen Bestimmungen wurden diese Schwierigkeiten vermieden. Erstens war das NO_3'-Ion in bedeutender Konzentration vorhanden. Zweitens erfolgt leicht bei 25°, der Temperatur meiner Versuche, eine Übersättigung der Lösung an Stickoxyd, bevor dasselbe zu entweichen beginnt. Um die Übersättigung noch zu begünstigen, wurden die Gase aus der Lösung erst gegen das Ende des Versuches ausgeblasen. Also erfolgt bei Anwesenheit der Zersetzungsprodukte und bei niedriger Temperatur die Zersetzung der salpetrigen Säure nicht in genügendem Betrage, um die Menge der an-

[1]) Chem. Centralblatt 1900, II, 708; 1901, II, 1330.

wesenden freien Säure wesentlich zu verändern. Die Mengen des Stickoxyds, die neben dem Stickstoff bei diesen Versuchen entwickelt wurden, sind, wie ich jetzt bemerke, aus Versehen in der Tabelle 15 meiner ersten Abhandlung nicht angeführt worden. Die diesbezüglichen Protokolle zeigen, dass für die drei Versuche mit Zusatz von 0·05-mol. HNO_3 diese Mengen resp. 5·2, 7·9 und 6·4 ccm betrugen. 50 ccm 0·05-mol. HNO_3 entwickeln bei Überschuss von Natriumnitrit 56 ccm Stickoxydgas. Also war in dem ungünstigsten Fall nur 1/7 der freien Säure für die Bildung des Stickoxyds verbraucht worden. Wenn man in Betracht zieht, dass der grösste Teil dieses Verbrauches nur in den letzten drei Minuten des 20 Minuten lang dauernden Versuches stattfindet, wo durch einen raschen, durch die Lösung geleiteten Kohlendioxydstrom die Bildung des Stickoxyds befördert wird, so ist leicht einzusehen, dass der hierdurch verursachte Fehler nur einen verschwindenden Teil der sonstigen Ungenauigkeiten des Verfahrens ausmacht.

Weiterhin bestreitet Arndt auf Grund seiner neuen Versuche meine auf den Einfluss des NO_2'-Ions bezüglichen Zahlen. Seine Versuche mit Kahlbaumschem, reinstem Natriumnitrit und mit reinem von ihm selbst bereiteten $NaNO_2$ zeigen einen viel grössern Einfluss des erstern. Daraus zieht er den richtigen Schluss, dass geringe Verunreinigungen einen enormen Einfluss haben. Aber diese geringen Verunreinigungen, die so einen Einfluss auf die Reaktion ausüben, sind eben die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen, bzw. An- oder Abwesenheit freier salpetriger Säure. Da bei seinen Versuchen der Betrag dieser Stoffe, wenn auch gering, so doch vollkommen unregelmässig ist — je nach der Reinheit seiner Reagenzien —, so sind seine Ergebnisse nicht sicher genug, um die meinigen zu verwerfen. Es muss abermals betont werden, dass der Einfluss aller dieser Stoffe in meiner Arbeit überall sorgfältig berücksichtigt worden ist, und dass durch Überschuss geeigneter Reagenzien deren Betrag in einer solchen Weise geregelt wurde, dass deren Einfluss bestimmt werden konnte. Arndt findet grosse Verschiedenheit in der Beschleunigung der Zersetzung bei Zusatz von $NaNO_2$, KNO_2 und $Ba(NO_2)_2$ zu neutralen Lösungen des Ammoniumnitrits. Er erwähnt auch, dass käufliches Kaliumnitrit nicht verwendet werden könnte, da es stark alkalisch reagiert. Die von ihm verwendeten Reagenzien reagierten (gegen Indikatoren) alle neutral. Es scheint aber kaum notwendig, nochmals zu betonen, dass trotz der Neutralität gegen Indikatoren ein ziemlich weiter Spielraum in der Alkalität oder Acidität seiner verschiedenen Lösungen möglich ist.

Zusammenfassung und Schluss.

Die verschiedenen von Arndt erhobenen Einwände gegen meine Methode und Resultate können einer Kritik nicht widerstehen. In seinen beiden Abhandlungen hat er nicht genügend in Betracht gezogen, wie leicht der Betrag der freien Säure in einer anscheinend neutralen oder schwach sauern Lösung durch die folgenden Ursachen beeinflusst werden kann: 1. durch analytisch nicht nachweisbare Mengen freier Säure oder Base in dem Reagens; 2. durch die Fähigkeit des Baryumsulfats, bestimmte Bestandteile der Lösung selektiv zu adsorbieren, und 3. durch Entweichung von Stickoxydgas. Aus diesem Grunde sind einige seiner Schlüsse unrichtig. Arndts Schluss, dass die Zersetzung des Ammoniumnitrits auf der Einwirkung kleiner Mengen hydrolytisch abgespaltener freier salpetriger Säure auf das Ammoniumnitrit beruht, stimmt mit meiner Ansicht insofern überein, als dies möglicherweise die eine der zwei Reaktionen ist, durch welche das Salz zersetzt wird. Arndt hat wohl beim Lesen meiner Abhandlung nicht bemerkt, dass ich, nach Feststellung des Einflusses auf die Geschwindigkeit eines jeden Bestandteils, auf Seite 705 die Zahl der möglichen chemischen Deutungen der Verhältnisse angegeben habe. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit liefert uns aber nicht die Entscheidung darüber, zwischen welchen von den möglichen Zusammenstellungen von Bestandteilen der primäre chemische Vorgang verläuft.

Massachusetts Institute of Technology, Boston.

Oktober 1904.

Referate.

1. Über die Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat von Wolf Johannes Müller und Karl Dürkes (Zeitschrift für analyt. Chemie 42, 477—492). Diese von W. J. Müller erdachte Methode, über welche bereits referiert worden ist (45, 635), haben Verff. näher geprüft. Das Benzidinchlorhydrat wird durch Auflösen der Base in verdünnte Salzsäure, Filtrieren, Fällen mit konzentrierter Salzsäure und Wiederholung der Operation hergestellt. Die Fällung des SO_4'' muss in der Siedehitze erfolgen. Doch auch so wird etwas Benzidinchlorhydrat vom Benzidinsulfat mitgerissen. Dieser Umstand verursacht es, dass die berechneten und gefundenen Werte Differenzen bis zu 1·2°/₀ aufweisen. Da aber die gefundenen Differenzen bei nicht zu grossen Konzentrationsänderungen immer fast gleich gross sind, so halten Verff. es für zulässig, die Adsorption in Rechnung zu stellen, und gelangen dadurch zu brauchbaren Resultaten. Zink, Eisen und Mangan müssen bei Verwendung der Methode vorher aus der Lösung entfernt werden. *A. Kanitz.*

---

2. Über einheitliche Titersubstanzen von Julius Wagner (Separat). Es wird die Festlegung allgemeiner Vorschriften für die Prüfung von Titersubstanzen verlangt. „Diese allgemeinen Prüfungsvorschriften müssen im wesentlichen und mindestens fordern eine Genauigkeit bis auf ein oder zwei Promille und Feststellung dieser Genauigkeit durch Vergleich mit zwei andern Stoffen nach je einem Verfahren oder, wo dies nicht ausführbar ist, durch Vergleich mit einem Stoff, der selbst nach verschiedenen Verfahren mit zwei weitern Stoffen innerhalb obiger Fehlergrenze verglichen ist.“ Als Ursubstanzen werden Natriumcarbonat für Acidimetrie, Kaliumtetroxalat und Kaliumbijodat für die Alkalimetrie, Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat für die Oxydimetrie, Kaliumbromat und Kaliumbijodat für die Jodometrie und Kalium-, sowie Natriumchlorid für die Argentometrie vorgeschlagen. *A. Kanitz.*

---

3. Über das Zeitgesetz des Fibrinfermentes von Ernst Fuld (Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2, 514—527. 1902). Vogelblutplasma wurde mit mittels 0·8°/₀iger Kochsalzlösung extrahierten Muskelauszügen zum Gerinnen gebracht und die dazu erforderliche Zeit gemessen. Bezüglich Darstellung des Plasmas und der Details der Versuche muss das Original nachgesehen werden. Gefunden wurde, dass bei Erhöhung der Enzymmenge auf das Doppelte, die Gerinnungsgeschwindigkeit auf das Anderthalbfache steigt. Das Ergebnis ist der sogenannten Schützschen Regel ähnlich, welche für mehrere Enzyme gilt und besagt, dass die Wirksamkeit verschiedener Enzymmengen sich proportional der Quadratwurzel aus ihren Konzentrationen äussert. Während aber die Schützsche Regel hauptsächlich für niedrige Konzentrationen zutrifft, gilt die beim Fibrinferment gefundene Regelmässigkeit ebenso für höhere Konzentrationen.

Verf. schliesst — wohl mit Recht —, dass die enzymatische Natur der Thrombinwirkung durch seine Versuche sichergestellt worden ist. Dagegen scheinen die Fermente verschiedener Herkunft nicht identisch zu sein. *A. Kanitz.*

---

4. **Reaktionen von Metallsalzen in Pyridin** von Johannes Schröder (Inaug.-Dissert. Giessen 1901, 47 S.). Es wurden eine grosse Anzahl Stoffe — hauptsächlich anorganische Salze — auf ihre Löslichkeit in Pyridin untersucht, und die Umsetzungen von Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Silbernitrat und Silbersulfat in Pyridin mit andern in Pyridin löslichen Salzen studiert. Treffen Salze, die ein in Pyridin unlösliches Produkt bilden, zusammen, so fällt dieses Produkt aus. In andern Fällen kann man sich durch Farbenänderung der Lösung vom stattgefundenen Umsatz überzeugen. Wie es schon früher für Silbernitrat und Kupferchlorid in Pyridin bekannt war, ergab sich auch für Quecksilberchlorid in Pyridin, dass dasselbe, nach der Beckmannschen Siedemethode untersucht, darin ein normales Molekulargewicht besitzt. Weder eine Dissociation in Ionen, noch das Vorhandensein einer aus Pyridin und Quecksilberchlorid entstandenen und bereits früher isolierten Verbindung von der Formel $HgCl_2 . C_5H_5N$ liess sich auf dem Wege der Molekulargewichtsbestimmung nachweisen. Der Verf. folgert: „Die Umsetzungen zwischen den gelösten Stoffen beweisen, dass in Pyridin eine — wenigstens teilweise — Spaltung der gelösten Salze in Ionen eingetreten sein muss, wenn die chemischen Reaktionen als Ionenreaktionen aufgefasst werden.“

Der Referent möchte hervorheben, dass bei den mit der Bildung von Niederschlägen verbundenen Reaktionen die Abscheidung meistens sehr langsam erfolgt, auch in solchen Fällen, wo das entstandene Salz in Pyridin praktisch vollkommen unlöslich ist, während bei den Reaktionen mit Farbenumschlag dieser sofort eintritt, wenigstens berichtet Verf. von keiner dazu erforderlichen Zeit. Aus Kupferchlorid und Silbersulfat z. B. entsteht in Pyridin lösliches Silberchlorid und Kupfersulfat, welches in Pyridin vollkommen unlöslich ist. Trotzdem erfolgt nach Verf. die Bildung des Niederschlags sehr langsam. Das möchte entweder gegen eine einfache Ionenreaktion oder für hartnäckige Übersättigungserscheinungen sprechen.

Bringt man *Zn*, *Pb*, *Ag*, *Cu*, *Al*, *Sn* mit $HgCl_2$ in Pyridin zusammen, so reagieren die ersten drei langsamer, die andern heftig unter Bildung der betreffenden Metallchloride und Abscheidung des Quecksilbers als graues Pulver. *Ni*, *Co*, *Cd*, *As*, *Sb*, *Bi*, *Fe* und *Hg* sind ohne Wirkung. Bei $CuCl_2$ wirken langsam: *Mg*, *Fe*, *Zn*, *As*, *Ag* und *Hg*; heftig: *Pb*, *Sn*, *Al* und *Cd*; *Bi*, *Ni*, *Cu* und *Sb* sind ohne Wirkung. Bei $AgNO_3$ wirken langsam: *Mg*, *Pb*, heftig: *Zn*, *Cu*, *Cd*, *Hg*; ohne Wirkung sind: *As*, *Sb*, *Co*, *Ni*, *Al*, *Bi*, *Fe*, *Pt* und *Au*. *A. Kanitz.*

---

5. **Bestimmung des Molekulargewichts der Metallchloride.** Vorläufige Mitteilung von L. Rügheimer (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3030—3033. 1903). Viele Metallchloride zersetzen sich schon vor ihrer Umwandlung in den Dampfzustand und sind in organischen Lösungsmitteln nicht genügend löslich, um ihre Molekulargewichte so bestimmen zu können. Die Verwendung der osmotischen Methoden für wässerige Lösungen gibt aber natürlich das Molekulargewicht des dissociierten Chlorids an. Verf. macht die Überlegung: Wenn man eine kleine

Menge eines ionisierbaren Körpers in einer grössern Menge eines Körpers auflöst, welcher mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, so wird die Dissociation des erstern sehr zurückgedrängt werden. Als solch ein Lösungsmittel, um das Molekulargewicht des undissociierten Metallchlorids zu erhalten, verwendet nun Verf. Wismutchlorid. Dieses siedet bei 447°, besitzt bei 490·4° nach Jacquelain normale Dampfdichte, und alle bis jetzt vom Verf. daraufhin untersuchten Metallchloride sind darin löslich. Auf die Molekulargrösse wurde aus der Differenz des Dampfdrucks des Lösungsmittels und der Lösung bei der Temperatur der siedenden Lösung geschlossen. Die ausführliche Mitteilung der mit S. Toeche-Mittler und E. Rudolfi ausgearbeiteten Methode wird in Aussicht gestellt. Die bisher ermittelten Molekulargewichte sind die folgenden ($O = 16$).

	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
Natriumchlorid, $NaCl$	64·2	58·5
Baryumchlorid, $BaCl_2$	209·4	208·3
Strontiumchlorid, $SrCl_2$	163·9	158·5
Manganochlorid, $MnCl_2$	129·8	125·9
Kobaltochlorid, $CoCl_2$	127·6	129·9
Kupferchlorid, $CuCl_2$	127·2	134·5

welche somit die üblichen Formeln bestätigen. *A. Kanitz.*

---

6. Über die Wirkungsweise des Oxydationsverfahrens bei der Abwässerreinigung von Dr. O. Kröhnke (Sonderabdr. a. d. Zeitschr. „Das Wasser", 1903, Heft 6). In der deutschen Fachwelt werden in den letzten Jahren „Absorptionswirkungen" als das Wesentliche bei der Reinigung der Abwässer nach dem sogen. biologischen oder Oxydationsverfahren angesehen. Wie aber Verf. in einleuchtender Weise klarlegt, ist diese Ansicht wissenschaftlich nicht zu begründen. Nachdem gezeigt wird, dass das, was die Physik und Chemie unter Absorption versteht, damit nicht gemeint sein kann, geht Verf. auf die Wirksamkeit der Oberflächenenergie über und begründet, warum auch die Adsorption keine wesentliche Rolle bei den biologischen Kläranlagen spielen kann. Die auf Versuchen von Frankland und Warrington beruhende Annahme, wonach neben Mikroorganismentätigkeit hauptsächlich die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs die Abwässerreinigung bei den biologischen Kläranlagen bewirkt, hält Verf. im wesentlichen für richtig, wobei er bei der Oxydation eine katalytische Wirkung der Schlackenteile als möglich annimmt. In einem Nachtrag wird noch mitgeteilt, dass Prof. J. H. Vogel in derselben Zeitschrift auf anderm Wege auch zu der Unhaltbarkeit der „Absorptionstheorie" gelangt ist. *A. Kanitz.*

---

7. Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch die Kontaktwirkung von Eisenoxyd von G. Lunge und G. P. Pollitt (Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, Heft 43, 9 Seiten). Ein Gasstrom von SO_2 wird mit Luft vermischt und in das Kontaktrohr geleitet. Dieses, ein in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen liegendes Glasrohr enthält bei jedem Versuch 60 g Kontaktmasse auf 60 cm Länge verteilt. Die Austrittsgase gehen durch titrierte Jodlösung. Durch Rücktitration erhält man das unveränderte SO_2, durch Bestimmung der Schwefelsäure in der Absorptionsflüssigkeit den Gesamtschwefel. Die Tem-

peraturbestimmung geschieht dadurch, dass man für bestimmte Flammenhöhen die Temperatur feststellt und nachher bei den Versuchen darauf einstellt. Es wurde gefunden: Auf die Umwandlung von SO_2 in SO_3 in Gegenwart von Eisenoxyd (auch Kiesabbrände) übt eine Verdünnungsänderung von 2·5 bis 12·3 % an SO_2 des Schwefeldioxydluftgemisches so gut wie keinen Einfluss aus. Wasser ist „Gift" für die Katalyse. Leitet man über eine durch Wasser „vergiftete" Kontaktmasse längere Zeit trockene Luft, so „erholt" sich dieselbe. Unter 600° wird fast gar kein SO_2 in SO_3 umgewandelt, von da ab bis 620° ist das Optimum der Umwandlung. Über 620° fällt der Prozentgehalt der Gase an SO_3 ziemlich schnell um ein Gewisses ab, um dann bis 750° ziemlich konstant zu bleiben und erst von da ab weiter zu fallen. Arsen, welches für die Platinasbestkatalyse ein heftiges Gift ist, erhöht hier das Umwandlungsverhältnis, welches sonst nicht über 45 % SO_3 gebracht werden konnte, auf 75 % SO_3. Man kann die Kiesabbrände u. a. mit Arsen dadurch beladen, dass man dieselben mit Arsentrioxyd im zugeschmolzenen Glasrohr bei 550—600° im Schiessofen erhitzt. Ein Gehalt von 2·5 % Arsen (auf *As* berechnet; vorhanden ist es nach den Verff. jedenfalls als Arsenat) genügt, um die maximale Wirkung zu erzielen. Kupferhaltige Kiesabbrände steigern auch das Umwandlungsverhältnis. Die Kontaktmasse wurde in erbsengrossen Stücken verwendet. Seine Wirksamkeit hängt auch von der Oberflächenbeschaffenheit in bisher nicht feststellbarer Weise ab. Verff. setzen die Untersuchung fort.

A. Kanitz.

---

8. **Über die Oxydierbarkeit des Platins** von Lothar Wöhler (Ber. der d. chem. Ges. **36**, 3475—3502. 1903). Zunächst wird ein kurzer Überblick der Meinungen über die Oxydierbarkeit des Platins gegeben und hervorgehoben, dass durch die berechnete positive Bildungswärme des wasserfreien Platinoxyduls die Oxydationsnotwendigkeit des Metalls bei gewöhnlicher Temperatur sich ergibt, da alle ihren energetischen Verhältnissen nach möglichen Reaktionen tatsächlich auch erfolgen müssen. Sodann wird gezeigt, dass, wenn man Platinmohr in Sauerstoff bis 300° erhitzt, sein Gewicht zunimmt. Die absolute Sauerstoffaufnahme lässt sich indessen durch Wägung nicht feststellen, da der Mohr hartnäckig Wasser festhält und es nur sehr langsam beim Erwärmen abgibt. Durch die Gewichtszunahme ist aber die Oxydierbarkeit des sehr fein verteilten Platins erwiesen, denn wenn die Sauerstoffaufnahme ein Lösungsvorgang wäre, würde bei Temperaturerhöhung keine Aufnahme, sondern Abgabe erfolgen. Der oxydierte Mohr löst sich in verdünnter Salzsäure. Analysen, welche zu ihrer Ausführung sehr grosse Sorgfalt erfordern, ergaben, dass der in Salzsäure gelöste Mohr Platinoxydul ist. Es verhält sich auch nach qualitativen Reaktionen ganz so wie Platinoxydulhydrat.

Seine Verteilung übt auf die Sauerstoffaufnahme des Platins einen grossen Einfluss aus, aber nach Verf. beruht dies nicht auf einen verschiedenen Energiegehalt der verschiedenen Formen, sondern darauf, dass, je feiner die Verteilung ist, um so mehr die Wärmeableitung gehindert und dadurch lokal die Temperatur — somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit — gesteigert wird. Die Verteilung ist um so mehr auf den Oxydationsvorgang von Einfluss, je geringer die Verminderung der freien Energie dabei ist, d. h., je kleiner die Bildungswärme des betreffenden Metalloxyds ist (die bei sehr feiner Verteilung leichtere Oxydierbarkeit rührt teilweise von der Oberflächenenergie her, indem dadurch die Konzentration

des Sauerstoffs an der Grenzfläche — somit seine, der aktiven Masse proportionale Wirksamkeit — erhöht wird).

Durch Wägung der Sauerstoffabnahme oder durch Bestimmung der Druckzunahme ausgeführte Versuche ergeben, dass das Platinoxydulhydrat erst bei 400° Sauerstoff messbar abgibt. Platinoxyd zerfällt dagegen schon bei 300° in Platinoxydul und Sauerstoff. Durch langandauerndes Erhitzen im Sauerstoffstrom bei 420—450° wird auch Platinschwamm und sehr feine Platinfolie oxydiert. Ebenso wie wasserfreies Platinoxydul löst sich auch der oxydierte Platinschwamm sehr schwer in konzentrierter Salzsäure; wie aber Verf. fand, kann die Auflösung durch Hinzufügung einer Spur Platinchlorür katalytisch beschleunigt werden. Platinchlorid übt keine Beschleunigung aus. Da Platinmohr in Cyankalium bei Gegenwart von Sauerstoff und noch mehr von Hydroperoxyd eine erhöhte Löslichkeit zeigt, so schliesst Verf. daraus, sowie aus der Löslichkeit des Platinoxydulhydrats in Cyankalium, dass die Autoxydation des Mohrs durch Wasserzersetzung erfolgt als „nasse Autoxydation, während diejenige von Platinschwamm und -folie bei 400° zum Typus der trockenen Autoxydation zählt.“ *A. Kanitz.*

---

9. Über die Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos von W. P. Jorissen und L. Th. Reicher (Sonderabdr. a. d. Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 2. Jahrg. Heft 8, 1903, 1—3). Mittels Auflösen von Indigotin in rauchender Schwefelsäure dargestellte Indigotinsulfonsäure und Oxalsäure wurden beide in bekannter Menge mit Chromsäure vermischt. Nach einer bestimmten Zeit (3—5½ Minuten) machte man die Lösung ammoniakalisch und fällte die noch anwesende Oxalsäure mit Chlorcalcium. Nach 24 Stunden wurde der Calciumoxalatniederschlag ausgewaschen, aufgelöst und dann entweder nochmals gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt oder mit Permanganat titriert. Gleichzeitig waren Parallelversuche ohne Indigotinsulfonsäure ausgeführt. Die Differenz der in den beiden Versuchsreihen gefundenen Oxalsäure ergibt die in Gegenwart des Indigotins oxydierte Oxalsäuremenge. Die von Verff. so ausgeführten und ausführlich mitgeteilten Versuche ergaben, dass die Konzentration auf den Vorgang fast keinen Einfluss ausübt, und dass pro ein Molekül Indigotin etwa ein halb Molekül Oxalsäure verschwindet (im Mittel 0·024 g Oxalsäure auf 0·1 g Indigotin). Die Einleitung der Mitteilung, welche gekürzt sich nicht gut wiedergeben lässt, muss im Original nachgelesen werden. *A. Kanitz.*

---

10. Nochmals die Autoxydation der Cerosalze von Emil Baur (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3038—3041. 1903). Engler (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2642) findet, dass bei der Sauerstoffabsorption in alkalischen Cerolösungen im Grenzfall ein Atom Sauerstoff auf ein Atom Cer aufgenommen wird, was einem Aktivierungsverhältnis von 1 : 1 bei der Sauerstoffaktivierung durch Bildung von Peroxyden entspricht. Verf. fand früher (Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 251) im Grenzfalle eine Sauerstoffaufnahme von anderthalb Atomen auf ein Atom Cer, was einem Aktivierungsverhältnis von 2 : 1 entspricht. Verf. hält seine frühern Ergebnisse aufrecht und teilt unter Beschreibung seiner Versuchsanordnung neue Resultate mit, welche seine frühern Ergebnisse vortrefflich bestätigen. (Es gelang ihm u. a. die Aufnahme von 96·3, 97·9, 98·6% der theoretisch berechneten Sauerstoffmengen zu beobachten.)

Die Peroxydbildung lässt sich nach Verf. zwanglos durch den von Ostwald formulierten Satz erklären, dass bei chemischen Vorgängen beliebiger Art die unter den vorhandenen Umständen noch möglichen unbeständigsten Stoffe stets zuerst entstehen. *A. Kanitz.*

---

11. **Über Hefekatalase** von W. Issajew (Zeitschrift f. physiol. Chem. 42, 102—116. 1904). Hefe wird mit Glaspulver zerrieben und mit Wasser oder Glycerin extrahiert. Aus dem Extrakt lässt sich mit Alkohol ein Enzym fällen, welches Hydroperoxyd zersetzt — die Hefekatalase. Zwecks Verfolgung der Kinetik der Reaktion wurde zeitweise das noch nicht zersetzte Hydroperoxyd mit $^1/_{200}$—$^1/_{400}$ mol. Permanganat titriert. Die Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion erster Ordnung berechnet, zeigen unter sich eine vortreffliche Übereinstimmung. In verdünnten Lösungen ($^1/_{120}$—$^1/_{265}$ mol.) sind sie auch von der Anfangskonzentration des Hydroperoxyds unabhängig. Erst bei Konzentrationen von ca. $^1/_{78}$ mol. ab zeigt sich eine doch nicht allzugrosse Abhängigkeit. Die Wirksamkeit des Enzyms zwischen 0 und 40° ist ziemlich die gleiche, erst von da ab wird es stärker zerstört, ist jedoch auch bei 90° nicht völlig unwirksam. Zwischen der Enzymkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht keine direkte Proportionalität. Bei Gegenwart grösserer Enzymmengen nehmen die Geschwindigkeitskonstanten mit der Zeit stark ab. Der Stoff, welcher diese Abnahme verursacht, lässt sich durch längeres Dialysieren entfernen. Dann aber sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit an und für sich. Kleine Mengen KH_2PO_4 beschleunigen den Vorgang. NaH_2PO_4 wirkt auf den Vorgang bei jeder Konzentration nachteilig ein. Die Übereinstimmung der Konstanten bleibt aber eine gute. Dagegen fallen die Konstanten stark mit der Zeit, schon in Gegenwart von $^1/_{2000}$-norm. H_2SO_4. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *A. Kanitz.*

---

12. **Über zweisäuerige, asymmetrische Ammoniumbasen und über eine neue Stickstoffisomerie** von E. Wedekind (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1163—1169. 1903). Verf. hat auf zwei Wegen Äthylen-di-tetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester dargestellt. Auf dem einen Weg erhielt er einen Körper, welcher sehr stabil ist und erst bei 169° schmilzt, die auf dem andern Weg erhaltene Isomere zersetzt sich schon bei 50°. Wegen der Darstellung dieser, sowie einiger andern Verbindungen sei auf das Original hingewiesen. Vom allgemeinern Standpunkte wäre hervorzuheben, dass, während die Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Substitution zustande kommen, und beide Isomeren gleichzeitig auftreten, entstehen die asymmetrischen Stickstoffatome durch Addition und scheinen erst bei der Herstellung auf zwei verschiedenen Wegen zu getrennten isomeren Formen zu führen. Die Analogie zwischen den asymmetrischen zweiwertigen Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen ist also — auch abgesehen von dem relativ grossen Unterschied in der Stabilität der beiden Körperklassen — eine ziemlich unvollkommene. *A. Kanitz.*

Theorie der Kolloide. II.[1]

Von

Jean Billitzer.

Das rege Interesse, das man gegenwärtig allerorts dem speziellen Studium der Kolloide entgegenbringt, ist in der besondern Bedeutung des kolloidalen Zustandes für alle Prozesse gelegen, in welchen, wie im lebenden Organismus eine kolloidale Grundsubstanz den Träger aller zeitlichen Veränderungen bildet. Lässt die allgemeine Verbreitung solcher kolloidaler Grundsubstanzen die Wichtigkeit derartiger Untersuchungen hervortreten, so trägt die Mannigfaltigkeit des Gehabens und der Einwirkung, die Kolloiden eigen ist, manches dazu bei, die Erforschung ihres vielseitigen, wenig übersichtlichen Verhaltens zu erschweren, und den Zusammenhang, den die Erscheinungen wohl aufweisen, zu verdecken.

Trotz der Schwierigkeit der Untersuchung, die in vielen Fällen noch durch die Unkenntnis der chemischen Natur der kolloidalen Grundsubstanzen erhöht wird, scheinen mir aber die neuern, sehr zahlreichen und ausgedehnten Studien, sowie einige eigene Untersuchungen genügendes Tatsachenmaterial gefördert zu haben, dass eine Ordnung desselben, die eine einheitliche Darstellung der typischsten Eigenschaften aller Kolloide im Zusammenhange ermöglicht, nicht zu gewagt erscheinen dürfte, zumal eine solche Darstellung keiner weitern Annahmen bedarf, als der Voraussetzung, dass die Kolloide eine Art besonders feiner Suspension vorstellen, und dass ihre Wanderung im elektrischen Stromgefälle den Sinn der Ladung, den die schwebenden Teilchen darin gegen die umgebende Flüssigkeit annehmen, zu erkennen gestatten — zwei Thesen, die auf gesichertem experimentellen Boden fussen[2]). Liegt darin ein Vorzug der neuen Theorie vor allen denen, die sich auf neue Hypothesen gründeten, so zeichnet sie sich vor den bisherigen Theorien, die bis zu gewissem Grade auf experimenteller Basis ruhten, durch ihre Einfachheit und ferner dadurch aus, dass ihre Konsequenzen einer Prüfung durch das Experiment zugänglich sind und in diesem eine

---

[1]) Aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie. I. Mitteilung siehe diese Zeitschr. **45**, 327.

[2]) cf. Bredig, Anorg. Fermente, Leipzig 1901. — Billitzer, Drudes Ann. **11**, 902 (1903); Diese Zeitschr. **45**, 327 (1903).

Stütze finden, während alle andern dann versagen, endlich durch den Umstand, dass sie in ihrer Allgemeinheit viel weiter reicht als alle übrigen.

Von frühern Theorien sind hier die von Hardy, Bredig, Whetham, Spiro und Freundlich anzuführen, die ich nochmals kurz besprechen muss, um den Unterschied meiner Darstellungsweise schärfer zu kennzeichnen und abermaligen Missverständnissen und Verwechslungen mit den Vorstellungen von Bredig und Hardy vorzubeugen.

Hardy sucht bekanntlich[1]) die Salzwirkung durch die Annahme zu erklären, dass ein Elektrolytzusatz die Potentialdifferenz zwischen den schwebenden Partikeln des Kolloids und der umgebenden Lösung immer vermindert oder aufhebt. Seine Annahme gründet sich auf der Beobachtung, dass koagulierte Kolloide in keinem elektrischen Gegensatze zu der Lösung mehr stehen. An kolloiden Eiweissstoffen hat er nämlich beobachtet, dass sie in saurer Lösung elektropositiv, in alkalischer Lösung elektronegativ sind (d. h. dass sie im ersten Falle kathodische, im zweiten anodische Konvektion aufweisen), und ferner, dass sich koagulierte Eiweissstoffe nur dann wieder in „Lösung" bringen lassen, wenn diese ausgesprochen sauer oder alkalisch ist, also nur dann, wenn der Eiweissstoff eine elektrische Ladung erlangt. Hingegen sind die Suspensionen besonders labil, wenn das Eiweiss keine Ladung trägt. Hardy nimmt nun (fälschlich) an, dass die Kolloide ebensowenig, wie die wieder aufgelösten Gele stabil sein können, wenn sie in keinem elektrischen Gegensatze zur Lösung stehen, die sie umgibt. Seine Ausführungen stützt er auf die Überlegung, dass mit dem Ausgleiche der Potentialdifferenz auch die elektrische Arbeit verschwindet, die bei einer Bewegung der Teilchen zu leisten ist, dass diese nunmehr unbehindert den Gravitationskräften Folge leisten, sich senken, sich sammeln und in Flocken ausfallen können.

Nicht viel später hat Bredig[2]) in seiner schönen Monographie etwas speziellere Vorstellungen über den Vorgang der Koagulation entwickelt. Auch seine Ausführungen nehmen ihren Ausgang von den Beobachtungen, die Hardy mitgeteilt hat, schreiben das Movens der Ausflockung aber einer Wirkung von Oberflächenkräften zu. In Analogie mit den kapillarelektrischen Phänomenen sollen die Oberflächenspannungen der suspendierten Korpuskeln dort am grössten sein, wo die Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit verschwindet, d. h. die Tendenz zur Bildung grösserer Teile soll im Hardyschen „isoelektrischen" Punkte besonders gross, die Stabilität des Hydrosols dort besonders klein werden.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 100; 385 (1900).
[2]) Anorgan. Fermente, Leipzig 1901.

Leider finden beide Theorien im Experimente keine Stütze und lassen Einwände zu. So kann gegen die Hardysche Theorie geltend gemacht werden, dass Teilchen von der Dichte der Eiweissstoffe schon durch die blosse Flüssigkeitsreibung schwebend erhalten werden und sich nicht in absehbarer Zeit senken, wenn ihr Durchmesser das Ausmass von rund 10^{-6} cm nicht überschreitet, und mit Teilchen dieser Grössenordnung haben wir es ja in Kolloiden, nach allem, was man darüber weiss, zu tun (allerdings aber nicht in Hardys Gelen!). Auch gegen die Bredigsche Theorie erheben sich schwere Bedenken; ist es doch nicht ersichtlich, wie eine allseitig wirkende Oberflächenspannung die diskreten Teilchen veranlassen sollte, zu grössern zusammenzutreten. Wir vermissen eine Wirkung in die Ferne, fähig, die diskreten Teilchen zusammenzuführen. Oberflächenkräfte, die zwischen festen Körpern wirken, sind uns fast nur aus dem Bestreben feiner Niederschläge, sich zusammenzuballen usw., bekannt, hier handelt es sich aber um die Wirkung zwischen Teilchen, die sich berühren, zudem kommt die Erhöhung der Löslichkeit mit der Krümmung der Oberfläche zur Geltung, indem die löslichern kleinen Teilchen die Flüssigkeit anreichern, bis sie bezüglich der grössern Teichen übersättigt ist. Diese beiden Vorgänge können aber bei der Kolloidfällung nicht allein massgebend sein; denn diese erfolgt oft soviel wie momentan[1]).

Neuere Untersuchungen[2]) haben aber gezeigt, dass polarisiertes Quecksilber seine maximale Oberflächenspannung gar nicht dort erreicht,

---

[1]) Von andern Theorien sind noch die von Whetham, Spiro und Freundlich zu erwähnen. Whetham versucht (Phil. Mag. **48**, 474), die Salzwirkung durch die des elektrischen Feldes zu erklären, welche die Ionen erzeugen. In dieses Feld werden die Körper mit grösster D.K. hineingezogen, während die Stoffe mit kleinerer D.K. daraus verdrängt werden. Der Unterschied zwischen den D.K. kolloidaler Substanzen tritt aber in Wirklichkeit nicht hervor. Kolloidale Metalle verhalten sich ebenso wie kolloidales As_2S_3 usw. (vgl. auch Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 951). Spiro vergleicht (Hofmeisters, Beitr. **4**, 300) das Aussalzen von Kolloiden, dem von Nichtelektrolyten, also einer Bildung von zwei Phasen, in welchen je drei Körper vertreten sind. Dass ein Gel alle Körper enthalten muss, die sich in der Lösung, mit der es in Berührung steht, vorkommen, folgt naturgemäss aus dem Grundgesetze der allgemeinen Chemie. Die Kolloidausfällung unterscheidet sich aber in so vielen Punkten von der gewöhnlichen Aussalzung, dass der Vergleich nur ein ganz loser sein kann (vgl. übrigens S. 154). Freundlich sucht (Diese Zeitschr. **44**, 129. 1903) hauptsächlich die Rolle, welche die ungleiche Beweglichkeit fällender Ionen spielt, hervorzukehren, vermag aber damit allein die zahlreichen Eigentümlichkeiten der Kolloide nicht zu deuten.

[2]) Billitzer, Drud. Ann. **11**, 902 (1903). — Ber. d. d. chem. Ges. **112**, 95. 1553. 1586 (1903).

wo seine Potentialdifferenz gegen die Lösung verschwindet, sondern, wie es sich durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen und auch aus theoretischen Darstellungen ergibt, bei einem Potential, das um etwa $^3/_4$ Volt davon entfernt sein dürfte.

Wirft dies einen Schatten auf die Analogie mit den kapillarelektrischen Erscheinungen (denn Hardys isoelektrischer Punkt fällt durch aus nicht mit jenem zusammen, in welchem polarisiertes Quecksilber die maximale Oberflächenspannung erlangt), zugleich auf die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um eine Wirkung von Oberflächenkräften hier handelt (kolloidales Quecksilber wird ja ebensowohl durch Elektrolyte gefällt, welche die Kapillarkonstante des Quecksilbers erhöhen, als durch solche, welche sie herabsetzen), so verlieren die Theorien von Bredig und Hardy noch an Halt, seitdem es sich gezeigt hat[1]), dass die fällende Wirkung, die ein Elektrolytzusatz auf Kolloide ausübt, gar nicht daran gebunden ist, dass bestehende Potentialdifferenzen der Teilchen gegen die Lösung aufgehoben oder auch nur vermindert werden, dass zugesetzte Elektrolyte ein Kolloid vielmehr auch dann ausfällen, wenn ihr Zusatz den elektrischen Gegensatz ganz unbeeinflusst lässt, ja wenn er die Potentialdifferenzen zwischen Teilchen und Lösung sogar erhöht!

Es kann also die Hardysche Voraussetzung, dass Elektrolytzusatz die Potentialdifferenz aufhebt, nicht richtig sein, während die Bredigsche Annahme von der Wirkung der Oberflächenkräfte doch nur hypothetisch bleibt. Es müsste auch ganz wunderbar erscheinen, dass die Oberflächenspannung, die erfahrungsgemäss eine Funktion der Potentialdifferenz ist, bei jedem Elektrolytzusatze, ungeachtet der Änderungen, die die Potentialdifferenz dabei erfährt, einem maximalen Werte zustrebte! Zudem werden wir sehen, dass es Kolloide gibt, die gerade im „isoelektrischen" Punkte am stabilsten sind.

Von den Beobachtungen ist die experimentell bestätigte Erfahrung zu bewahren, dass ein Koagulum in keinem elektrischen Gegensatze mehr zur Flüssigkeit steht (wenigstens niemals in so grossem, dass er den Gravitationskräften gegenüber in Kraft treten könnte), dass also das Kolloid nach seiner Fällung soviel wie elektrisch neutralisiert ist. Ferner ist aus dem Frühern zu schliessen, dass den Ionen des Elektrolyten die Fähigkeit zukommen dürfte, schwebende Kolloidteilchen zu sammeln und zu grössern Komplexen zu vereinen, denn nur dann kann man sich erklären, dass die Ionen eine Ausflockung herbeiführen, wenn die Teilchen, die an sich zu klein sind, um auszufallen, unter ihrem Einflusse gesammelt werden und eine Grösse erlangen, bei der dies erfolgen kann.

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 327 (1903).

Beachtet man noch, dass nach den Versuchen von Picton und Linder, Spring u. a.[1]) das massgebende Ion für die Fällung immer das ist, welches die entgegengesetzte Ladung trägt, wie das Kolloid, dass von diesem Ion nach Spring[2]) immer ein bestimmter Anteil mit in das Koagulum gerissen wird, der sich durch Waschen nicht daraus entfernen lässt, dass von diesem Ion nach Whitney und Ober[3]) immer äquivalente Mengen mitgerissen werden, ob es nun $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$. $Sr^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$ usw. ist, so wird man zu der in der ersten Mitteilung entwickelten und experimentell gestützten Meinung geführt, dass dieses fällende Ion in Mengen mitgerissen wird, die eben zur elektrischen Neutralisation der geladenen Kolloidteilchen hinreichen. Weil aber ein Ion mit einer Ladung behaftet ist, welche die der einzelnen schwebenden Partikeln erheblich übertrifft, so kann eine elektrische Neutralisation der Kolloidpartikeln nur dann erfolgen, wenn sich viele Kolloidteilchen um ein Ion scharen, seine Ladung neutralisieren, dabei Komplexe mit grösserm Durchmesser bilden und mit ihm ausfallen, wenn dabei das kritische Ausmass überschritten wird, bei welchem die Gravitationskräfte in ihr Recht treten. Die Ionen bilden gleichsam Kondensationskerne, um die sich die schwebenden Teilchen scharen.

Dass entgegengesetzt geladene Ionen Anziehungswirkungen aufeinander ausüben, wird ja allgemein angenommen und bildet die Grundidee der Nernst-Drudeschen Darstellung der Elektrostriktion[4]). Finden die Ionen andere geladene Teilchen in der Lösung vor, so müssen sie auch auf diese anziehende und abstossende Kräfte ausüben, und in einer solchen Wirkung sehe ich die massgebende Rolle, welche die Ionen für die Koagulation eines Kolloids spielen.

Muss man danach annehmen, dass die elektrostatische Anziehung des fällenden Ions es ist, welche die Kolloidteilchen zusammenführt, so ergeben sich daraus bestimmte Folgerungen betreffs der Stabilität eines Kolloids.

Zunächst lässt sich allgemein sagen, dass die Stabilität eines Kolloids um so grösser ist, je kleiner cet. par. seine Teilchen sind; denn ihre Tendenz sich zu senken ist dann klein, und die Wahrscheinlichkeit, dass eine grosse Zahl von Teilchen zusammengeführt werden kann, wird um so kleiner, je grösser diese Zahl ist. Bei gleicher Teilchengrösse wird die Stabilität eines Kolloids von der Grösse der Ladung abhängen, welche

---

[1]) Journ. of Chem. Soc. **61,** 137. 148 (1892); **67,** 63 (1895).

[2]) Arch. des sciences phys. et natur. (IV) **10,** 305.

[3]) Diese Zeitschr. **39,** 630 (1902).

[4]) Diese Zeitschr. **15,** 79 (1894).

die Teilchen tragen. Allzu schwach und sehr stark geladene Kolloide werden relativ am stabilsten sein; die ersten, weil abermals die Zahl der zu sammelnden Teilchen eine sehr grosse ist, die zweiten, weil sie sehr klein bleibt, die elektrisch neuralisierten Aggregate mithin noch einen kleinern als den kritischen Durchmesser besitzen können. Bei mittelgrosser Ladung kann also ein Minimum der Stabilität durchlaufen werden. Handelt es sich um ein Kolloid, das je nach der Zusammensetzung der Lösung positiv und negativ ist, so werden zwei Minima der Stabilität auftreten können (können, nicht müssen, weil der Ladung des Kolloids praktisch eine Grenze gesetzt ist). Dazwischen wird es aber ein Maximum der Stabilität geben, nämlich im isoelektrischen Punkte. (Dass diese Auffassungsweise mit den Hardyschen Versuchen nicht im Widerspruche steht, weil Hardy eben die Umstände untersucht hat, unter denen sich Gele wieder in Lösung bringen lassen, und nicht die Stabilität der Kolloide, wird Seite 154, 31 noch ausführlicher gezeigt werden.)

Diese Auffassungsweise, welche im Widerspruche zu denen von Hardy und Bredig steht, findet in einer Untersuchung, die Flemming[1]) über die Gerinnungsgeschwindigkeit kolloider Kieselsäure angestellt hat, eine gute Stütze. Durch Überführungsversuche (von denen einige im folgenden angeführt werden) habe ich ermitteln können, dass kolloidale Kieselsäure in sehr schwach saurer Lösung elektronegativ ist, mit der Zunahme des Säuretiters aber elektropositiv wird. Der Zeichenwechsel findet nach meinen Versuchen in etwa 0·5 — 0·1-norm. Salzsäurelösung statt. Ist die Gerinnungsgeschwindigkeit, wie es von vornherein anzunehmen ist, der Stabilität umgekehrt proportional, so dürfte sie also hier ein Minimum aufweisen und zu beiden Seiten davon möglicherweise je ein Maximum besitzen. Und so findet Flemming denn wirklich die Gerinnungszeiten (loc. cit. Seite 447):

NaOH	Zeit in Minuten	*HCl*	Zeit in Minuten
0·225-norm.	25	0·00 -norm.	855
0.115- „	9·5	0·015- „	9900
0·05- „	2	0·02- „	25920
0·025- „	1	0·075- „	28680
0·005- „	4	0·138- „	25920
0·000- „	855	0·325- „	17280
		0·890- „	4200
		1·830- „	1320

Die Gerinnungsgeschwindigkeit hat also ein Minimum in der Nähe des isoelektrischen Punktes und geht (0,025 *NaOH*) auf einer Seite durch ein Maximum, ohne ein solches auf der andern Seite zu erreichen.

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 427 (1903).

Die Fällung wird endlich um so rascher erfolgen können, je grösser die Konzentration des Kolloids ist; dies lässt sich unmittelbar einsehen, denn mit der Konzentration wächst die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens, und daraus geht hervor, dass verdünntere Kolloide eine verhältnismässig grössere Fällungsgrenze haben wie konzentriertere. Dass sich endlich eine Reihe anderer Eigentümlichkeiten der Fällung voraussehen lassen, habe ich schon in der ersten Abhandlung namhaft gemacht. Während dort aber nur die Eigenschaften der Suspensionen und der typischen oder echten Kolloide ins Auge gefasst wurden, soll hier gezeigt werden, dass es mit Anwendung derselben Prinzipien gelingt, auch die viel zahlreichern und wenig übersichtlichern Eigentümlichkeiten der unechten Kolloide zu beschreiben und deren innern Zusammenhang hervortreten zu lassen.

Vor den typischen oder echten Kolloiden zeichnen sich die unechten durch eine viel grössere Mannigfaltigkeit ihres Gehabens und der Einwirkung, die sie erfahren, aus. Fallen typische Kolloide beim Zusatze geringer Mengen fast jedes Elektrolyten aus (von dem sie freilich, je nach seiner Natur, grössere oder kleinere Mengen dazu erfordern), so gibt es bei den unechten Kolloiden neben Ionen, die eine Fällung hervorrufen, auch solche, welche fällungshemmend wirken, so dass man die Ionen nach dieser ihrer Wirkung auf ein Kolloid in eine Reihe gruppieren kann, in welcher die fällende Wirkung von Glied zu Glied abnimmt, so zwar, dass die Endglieder dieser Reihe geradezu entgegengesetzte oder „antagonistische" Wirkungen ausüben, um uns des Ausdruckes zu bedienen, den Pauli[1]) dafür wählt, der sich neben Hofmeister um die Feststellung und Klarlegung dieser Verhältnisse besonders verdient gemacht hat.

Eine weitere Eigentümlichkeit der unechten Kolloide liegt in den Schutzwirkungen vor, die sie auf echte Kolloide auszuüben vermögen. So erhöht bekanntlich schon ein kleiner Zusatz von Gelatine die Stabilität typischer Kolloide z. B. der kolloidalen Metalle in so hohem Grade, dass Zsigmondy[2]) darauf eine Methode gründen konnte, äusserst kleine Mengen unechter Kolloide durch diese Wirkung zu erkennen, ja dass solche Metallsole jetzt selbst durch grössere Mengen zugesetzter Elektrolyte keine Ausfällung mehr erfahren. Aber auch hier finden wir wieder ein doppelseitiges Verhalten, denn es zeigt sich, dass dasselbe Kolloid, welches so energische schützende Wirkungen auszuüben ver-

[1]) Pflügers Archiv **78**, 315. — Hofmeisters Beiträge **3**, 225; **5**, 27.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 697 (1901).

mag, in bestimmten Konzentrationen auch eine Ausfällung herbeiführen kann.

Vor allem dürfte aber die viel grössere Stabilität der unechten Kolloide in die Augen fallen, die sie deutlich, wenn auch nicht ausnehmend scharf vor den typischen kennzeichnet, und eine ebensolche Scheidung durchzuführen gestattet, wie man sie zwischen mechanischen Suspensionen und echten Kolloiden vornehmen kann. Ist auch hier eine Trennung zwischen Suspensionen, die äusserst langsam oder kaum mehr von selbst ausfallen und zwischen Kolloiden, die sehr unbeständig sind, unscharf und nicht ganz ohne Willkür, so liegt es nur an der Definition, wo wir die Grenze zwischen echten und unechten Kolloiden verlegen wollen. Charakteristisch ist es für die unechten Kolloide, dass sie aus noch viel kleinern Teilen gebildet werden als die typischen Kolloide, und demgemäss eine grössere Diffusionsfähigkeit an den Tag legen, messbaren osmotischen Druck besitzen, messbare Gefrierpunktsdepressionen usw. herbeiführen; so kann man denn auch Molekulargewichtsbestimmungen an ihnen vornehmen, und Sabanejew schlägt vor[1], diejenigen als unechte Kolloide zu bezeichnen, welche kleinere Molekulargewichte aufweisen als 30·000. Ist eine solche Einteilung natürlich willkürlich, so scheint sie mir in dem vorliegenden Falle nicht recht zweckmässig zu sein, einerseits weil wir es in Kolloiden oft mit Gemischen zu tun haben, deren Bestandteile in speziellen Fällen recht wohl Molekulargrössen besitzen können, die zu beiden Seiten der festgelegten Grenze liegen, hauptsächlich aber auch darum, weil es unzweckmässig erscheint, eine scharfe Grenze zu ziehen, wo kein eigentümlicher Gegensatz zutage tritt, und so will ich unter typischen Kolloiden solche verstehen, deren Fällung durch ganz geringfügige Elektrolytzusätze bewirkt werden kann, als unechte aber diejenigen, deren Fällung nur durch viel konzentriertere Lösungen erfolgt. Typische Kolloide, wie die kolloidalen Metalle, $Fe(OH)_3$, As_2S_3, Sb_2S_3 usw., werden durch geeignete Elektrolyte schon in Konz. von 0,001 bis 0,05-norm. und darunter fast momentan ausgeflockt, unechte Kolloide, wie Eiweiss, Gelatine usw. beanspruchen aber meist etwa normale Lösungen hierzu.

Auch von den unechten Kolloiden zu kristalloiden Lösungen findet nur ein stufenweiser Übergang statt, viele Körper, besonders hochmolekulare organische Verbindungen, wie u. a. eine ganze Reihe von Farbstoffen, die sich vom Triphenylmethan ableiten, der Phenazingruppe angehören usw., die man von vornherein unbedingt als Kristalloide an-

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 1891, I, 80. — Chem. Centralbl. 1891, I, 10.

sprechen möchte, weisen Eigenschaften auf, die Kolloiden eigen sind; sie werden durch Salze ausgefällt und erfahren, mit Kolloiden von entgegengesetztem elektrischen Charakter vereinigt, dieselben Schutzwirkungen, oder flocken mit denselben gerade so aus, wie Kolloide, sie diffundieren nur sehr langsam, üben Schutzwirkungen aus und so fort.

Fragen wir uns denn auch, worin der kolloidale Charakter begründet ist, so dürften wir das kennzeichnende Moment hierfür zunächst in der Grösse der schwebenden Teilchen zu suchen haben. Sind dieselben nicht geladen, so liegt die Lösung eines Nichtelektrolyten vor, sind sie aber durch einen noch so geringfügigen Dissociationsvorgang elektrisch geladen, so müssen entgegengesetzt geladene Ionen die sammelnde Wirkung auf sie ausüben, die wir Kondensationskernwirkung genannt haben, und sie bewirken eine Ausflockung, wenn die Anhäufung der Teilchen um ein Ion bei erfolgter elektrischer Neutralisation nicht so spärlich ist, dass der ganze Komplex noch unter der „kritischen“ Grösse bleibt, bei welcher eine spontane Ausfällung erst statthaben kann, das heisst wenn die Ladung der schwebenden Teilchen nicht zu gross, die Teilchen selbst nicht zu klein sind. Werden die Teilchen allzu klein, wird ihre Ladung eine allzu geringfügige, so gestalten sich die Bedingungen für eine Ausflockung um so ungünstiger, je grösser die Zahl der Teilchen ist, die zur Erreichung der kritischen Grösse oder zur Erzielung der elektrischen Neutralisation vereint werden muss. Damit sind aber sämtliche Lösungen, Kolloide und Suspensionen einheitlich zusammengefasst, indem Elektrolytlösungen sich dadurch kennzeichnen, dass ihre Teilchen am kleinsten sind und zugleich die grössten Ladungen tragen, die Kolloide sehr schwache Elektrolyte vorstellen, in denen ein Ion besonders gross ist, und welche mit der zunehmenden Grösse dieses „Ions“ den Charakter der typischen Kolloide, endlich der mechanischen Suspensionen annehmen. In diesen Fällen wäre es zwar unstatthaft, von Ionen in gewöhnlichem Sinne zu sprechen, niemand wird ja unter einer schwebenden Partikel einer mechanischen Suspension, die irgend eine kleine elektrische Ladung trägt, ein Ion verstehen wollen, und es ist daher näher zu erläutern, was wir unter einer solchen Ladung verstehen wollen.

Die Lösung eines binären, vollständig dissociierten Elektrolyten stellt uns den einfachsten Fall vor; jedes Ion trägt darin die Ladung eines elektrochemischen Äquivalents. Betrachten wir aber die Lösung eines unvollständig dissociierten binären Elektrolyten, dann hängt es schon von unserer Wahl ab, welche Ladungen wir ihren einzelnen Teilchen zuerkennen wollen. Fassen wir den dissociierten Teil getrennt

von dem undissociierten ins Auge, wie es üblich ist, so ist für die Ladung der Teilchen wieder dieselbe anzugeben, fassen wir aber den Elektrolyten AB als ganzes ins Auge, suchen also die Elektrizitätsmenge anzugeben, die etwa auf das gesamte, in der Lösung enthaltene A fällt (ohne Rücksicht darauf zu nehmen, dass A teilweise als Ion $A^\cdot$, zum Teile aber in der gelösten Verbindung AB enthalten ist), so haben wir dafür die Ladung α-Äquivalent anzugeben, wenn α uns den Dissociationskoeffizienten angibt. Von unserer Definition hängt es also lediglich ab, welche Ladung wir in Rechnung ziehen, für die Betrachtungen der Elektrochemie ist die erste Definition bei weitem die zweckmässigere, für die Betrachtungen, die wir hier anstellen wollen, bietet aber die zweite Definition gewisse Vorteile.

Denken wir uns nämlich, dass in einem, übrigens sehr schwachen, binären Elektrolyten AB das Ion B' ausserordentlich viel kleiner sei wie $A^\cdot$, oder, dass bei der Dissociation $A^\cdot$ mit AB verbunden bleibt, so ist das Bild der Dissociation etwas verschoben, denn nun sieht es so aus, als würde AB eine gewisse Anzahl α von Ionen B' in die Lösung senden. AB gleicht dann weit eher einer Elektrode als einem Elektrolyten, und dies umsomehr, je kleiner α ist, und wenn jedes der schwebenden Teilchen gar aus mehrern Molekülen AB durch Association hervorgegangen ist. Die zweite Definition gibt uns nun auch in diesem Falle an, dass die Ladung, welche die einzelnen Aggregate tragen, dem Dissociationskoeffizienten α proportional ist. Denn der Dissociationsvorgang kann darin erblickt werden, dass jedes Molekül AB während jeder Sekunde α-Sekunden lang dissociiert ist, oder dass unter $1/\alpha$ Teilchen jeweilig eines in Ionen gespalten ist. Nun aber das Ion B' in der Lösung enthalten ist, erscheint uns der geladene Rest $[(1/\alpha - 1)AB + A^\cdot]^\cdot$ als fester Körper, gleichsam als Elektrode, die aus AB bestünde, ein B'-Ion entsandt und dafür die Äquivalentladung erlangt hat.

Der Vorteil dieser Definition (die übrigens bloss in der kurzen Ausdrucksweise Ladung eines Kolloids benutzt werden soll) liegt darin, dass wir die Ladung jeder Suspension oder jedes Kolloids angeben können, wenn wir den Dissociations- (und den Associationskoeffizienten) kennen, und weiter vornehmlich darin, dass die Grenze verschwindet, wo ein Elektrolyt mit dem Anwachsen eines seiner Ionen in ein Kolloid, eine Suspension, endlich eine Elektrode übergeht, dass also Suspensionen nun wie Elektrolyte behandelt werden können. Und im Sinne dieser Definition können wir aussagen, dass jeder schwache Elektrolyt die Eigenschaft eines Kolloids annehmen muss, sobald eines seiner

Ionen genügend gross wird, und dass seine typischen Eigenschaften von seiner Grösse und seiner „Ladung"[1]) bestimmt sein werden[2]).

Im folgenden soll gezeigt werden, dass die Schutzwirkungen, die Kolloide aufeinander ausüben, die gegenseitige Fällung von Kolloiden, die Eigentümlichkeit der Reversibilität und der Irreversibilität des Koagulationsvorganges, die lösende Wirkung, welche gewisse Ionen auf Koagula ausüben, und weitere Eigentümlichkeiten, welche unechte Kolloide aufweisen, und die bisher jeder Erklärung entbehrten, nunmehr mit Hilfe der angeführten Prinzipien in einfachster und ungezwungener Weise gedeutet und vorausgesehen werden können. Wir beginnen mit der Beschreibung der Wirkungen, welche Kolloide aufeinander ausüben.

Es ist schon länger bekannt, dass sich elektropositive und elektronegative Kolloide gegenseitig ausfällen; wenn dies auch nicht ohne Widerspruch geblieben ist (Spring) und erst jüngere Untersuchungen von Bechold, Neisser und Friedemann[3]), dann von W. Biltz[4]) dartun, dass eine Ausfällung nur dann zu erzielen ist, wenn man die Hydrosole in bestimmten Mengenverhältnissen mischt. Es gibt also ein Optimum für die Fällung, überschreitet man es nach einer oder der andern Richtung, so wird die Fällung unvollständig und bleibt endlich ganz aus. Erklärt diese Beobachtung das Widersprechende der Angaben mancher Autoren, so nimmt die Erscheinung selbst ein besonderes Interesse in Anspruch. Linder und Picton[5]) beobachteten schon, dass Hydrosole, die sich ausfällen, entgegengesetzte Wanderungsrichtungen im elektrischen Stromgefälle aufweisen, eine Beobachtung, die Hardy (loc. cit.) und Lottermoser[6]) bestätigen konnten. In meiner ersten Mitteilung habe ich dann wohl als erster darauf hingewiesen, dass nur entgegengesetzt geladene Kolloide sich gegenseitig ausfällen, gleichgeladene Kolloide aber ohne Wirkung aufeinander bleiben dürf-

---

[1]) In unechten Kolloiden hat sie vielleicht oft die übliche Bedeutung, wenn nämlich keine Association vorliegt, in typischen Kolloiden ist darunter dasselbe zu verstehen, was ich bisher die Dissociation der Doppelschicht genannt habe.

[2]) Will man sich konkretere Vorstellungen über den Vorgang der Kolloidfällung bilden, so hat man sich danach zu denken, dass für den Dissociationskoeffizienten $\alpha = 0{\cdot}01$ das fällende Ion in jeder Sekunde 0·01 Sekunden lang auf umgebende Kolloidteilchen wirkt, sie heranzieht, endlich 99 undissociierte Teilchen und einen dissociierten Anteil in den Niederschlag reisst. Natürlich ist auch die Dissociation des fällenden Salzes für die Zusammensetzung des Niederschlages wichtig; ist sie nicht vollständig, so fällt auch Neutralsalz aus.

[3]) Münch. med. Wochenschr. 1904, Nr. 11.

[4]) Wiener akad. Ber. 1904, Nr 5.

[5]) Journ. Chem. Soc. 71, 572 (1897).

[6]) Anorgan. Kolloide, Ahrenssche Sammlung, S. 76 (1901).

ten (mit Ausnahme gewisser amphoterer, vgl. S. 155 f.), seitdem hat Biltz[1]) diese Erscheinung an einer grössern Zahl von Hydrosolen geprüft und diesen Satz in 132 Versuchen bestätigt gefunden. Die gegenseitige Fällung von Kolloiden scheint also der Fällung, die sie durch Salze erfahren, völlig an die Seite gestellt werden zu können. Ist dies der Fall, so muss aber eine vollständige Fällung eben dann erzielt werden, wenn das Mengenverhältnis der einzelnen Kolloide in der Mischung im umgekehrten Verhältnisse der Ladung steht, welche die einzelnen Kolloide tragen, sofern die elektrostatische Anziehung der Kolloidteilchen wirklich das Mass zu ihrer Vereinigung bildet. Nun gibt uns die Menge von bei der Fällung mitgerissenen Ionen, die Titeränderung, die dabei erfolgt usw., Aufschluss über die Grösse der Ladung eines Kolloids, und dies setzt uns in den Stand, die Richtigkeit jener Vermutung zu prüfen[2]).

Diese Prüfung vorzunehmen, habe ich die Mengen *Ba*, welche As_2S_3 und Sb_2S_3 bei ihrer Fällung durch $BaCl_2$ mitreissen, sowohl, wie die Titeränderung, die bei der Fällung kolloidalen Eisenhydroxyds durch Chlorbaryum statthat, bestimmt, indem ich von einer kolloidalen Schwefelarsenlösung (bereitet nach der Vorschrift von Freundlich[3])), die 2,07 g As_2S_3 im Liter, einer Schwefelantimonlösung (bereitet nach der Vorschrift von Biltz loc. cit.), die 2,06 g im Liter und einem Hydrosol von Eisenhydroxyd (bereitet durch Verdünnen des käuflichen Produktes) ausging, das 3,036 g Fe_2O_3 im Liter enthielt. Da ich die Beobachtung machte, dass die Entfernung des H_2S-Gases bei den erstgenannten Kolloiden durch nachträgliches Durchleiten von Wasserstoff nur sehr unvollkommen gelingt, habe ich diesen Prozess unter sehr vermindertem Drucke (etwa 5—10 mm) durchgeführt. Nachdem die Kolloide noch durch Dialyse gereinigt worden waren, wurden je 100 ccm der Hydrosole durch 50 ccm einer etwa 1%igen Chlorbaryumlösung gefällt, im Filtrate Chlor und Baryum bestimmt, daneben aber die bei der Fällung erfolgte Titeränderung beobachtet; so fand ich:

As_2S_3.

Cl gef.	*Ba* ber.	*Ba* gef.	Differenz (gebund. *Ba*)	*Cl* als freie Säure
0·2880 g	0·5582 g	0·5470 g	0·0112 g	0·0058
0·2862	0·5546	0·5432	0·0114	0·0058
0·2880	0·5582	0·5466	0·0116	0·0057

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1096 (1904).

[2]) Biltz findet nur eine Ausnahme beim elektronegativen kolloidalen Selen und glaubt, dass hier bei der Gelabscheidung mit kolloidalem Golde eine chemische Verbindung gebildet worden sei; es erscheint mir nicht unwahrscheinlich zu sein, dass in der jedenfalls sauren koll. Selenlösung das Gold elektropositiv geworden ist.

[3]) Loc. cit.

Sb_2S_3.

0·2882	0·5586	0·5415	0·0171	0·0081
0·2794	0·5415	0·5251	0·0164	0·0079
0·2800	0·5428	0·5253	0·0175	0·008

$Fe(OH)_3$.

Ba gef.	*Cl* ber.	*Cl* gef.	Differenz (gebund. *Cl*)	*Ba* als freie Base
0·5416 g	0·27945 g	0·2699 g	0·0096 g	0·010
0·5406	0·2790	0·2688	0·0102	0·011

Die Ladungen der drei Kolloide verhalten sich also wie: 114:170:234, die günstigste Bedingung für die Fällung ist zu erwarten, wenn die in die Mischung eingeführten Volumina im umgekehrten Verhältnisse stehen. Folgende Beobachtungen bildeten das Messergebnis von Fällungsversuchen:

Fällung koll. As_2S_3 durch koll. Eisenhydroxyd.

(Die Volumina der zugesetzten Kolloide wurden immer so bemessen, dass 10 ccm Mischung daraus hervorgingen.)

mg in der Mischung Fe_2O_3	As_2S_3	Volumenverhältnis in der Mischung $Fe(OH)_3$	: As_2S_3	Beobachtung
5·4	17·8	1·6	8·4	Keine Fällung
6	16	2	8	Schwache Trübung
7·5	15	2·5	7·5	Feine Trübung
12	12	4	6	Feine Trübung, nach einiger Zeit unvollständige Fällung
10·5	13	3·5	6·5	Dicke Trübung, später unvollständige Fällung
9	14	3	7	Dicke Trübung, dann aber vollständige Fällung
10·5	13	3·5	6·5	Dicke Trübung, dann aber unvollständige Fällung
12	12	4	6	Dicke Trübung, dann aber unvollständige Fällung
15	10	5	5	Trübung, dann unvollst. Fällung

Das Optimum der Fällung wird also erreicht, wenn die Volumina sich wie 1:2 verhalten, dies weicht vom erwarteten Verhältnisse 11.4:23·4 nur wenig ab, im ersten Falle ist der Quotient 0·5, im zweiten 0·488.

Es steht darnach zu erwarten, dass die gegenseitige Fällung von kolloidalem Eisenhydroxyd und Schwefelantimon ihr Optimum beim Zusammenmischen von Voluminas im Verhältnisse von 234:170 erreichen wird, die folgende Tabelle zeigt, dass auch dies mit genügender Annäherung erfüllt wird.

Fällung koll. Sb_2S_3 durch koll. Eisenhydroxyd.

(Die Mischung wie in voriger Tabelle vorgenommen.)

mg in der Mischung Fe_2O_3	Sb_2S_3	Volumenverhältnis $Fe(OH)_3$	: Sb_2S_3	Beobachtung
9·6	13·6	3·2	6·8	Unvollständige Fällung
10·5	13·0	3·5	6·5	" "
11·4	12·4	3·8	6·2	" "
12·3	11·8	4·1	5·9	Vollständige Fällung
13·2	11·2	4·4	5·6	Unvollständige Fällung
14·1	10·6	4·7	5·3	" "
15·0	10·0	5·0	5·0	" "

Das Optimum wird beim Volumenverhältnis 4·1 : 5·9 erreicht, sein Quotient ist 0·695, während sich 0·73 berechnet, die Übereinstimmung ist eine genügende, und es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass man mit Hilfe der Ermittlung günstigster Fällungsgrenzen die Ladung eines beliebigen Kolloids berechnen kann, wenn nur die Ladung eines einzigen Hydrosols bekannt ist.

Zu beiden Seiten des Optimums ist also eines der beiden Kolloide im Überschusse vorhanden; doch bleibt es zunächst unbeantwortet, ob in der gefärbten Flüssigkeit, die nach unvollständiger Fällung mit dem Gele in Berührung steht, nur das im Überschusse angewandte Kolloid vertreten ist, oder ob von beiden Kolloiden darin ein Anteil zurückgelassen wird.

Es erschien mir nicht unmöglich, diese Frage durch die Beobachtung der elektrischen Überführung der flüssigen Schicht zu beantworten, ihre Wanderungsrichtung im elektrischen Stromgefälle muss ja wohl ausgeprägt sein, wenn sie nur den Überschuss des einen Kolloids trägt, sind aber beide Kolloide in ihr enthalten, so könnte man erwarten, dass sie unter dem Einflusse des elektrischen Potentialgefälles voneinander getrennt werden dürften, weil das eine zur Anode, das andere zur Kathode geführt wird.

$Fe(OH)_3$ und As_2S_3.

Die Mischung (10 ccm) wurde wie bisher zusammengesetzt.

	In 10 ccm Mischung: $Fe(OH)_3$	As_2S_3	Beobachtung
1.	9	1	Keine Änderung, die Mischung wandert zur Kathode
2.	8	2	Nach einiger Zeit feine Trübung, wandert zur Kathode
3.	7	3	Sofort Trübung, dann Fällung, Flüssigkeit wandert zur Kathode

	In 10 ccm Mischung $Fe(OH)_3$	As_2S_3	Beobachtung
4.	5	5	Sofort Fällung, Rest wandert zur Kathode
5.	3	7	Nahezu vollständige Ausfällung
6.	2	8	Sofort Fällung. Rest wandert langsam zur Anode
7.	1	9	Sofort Fällung. Rest wandert langsam zur Anode
8.	0·2	9·8	Trübung wandert zur Anode
9.	10 ccm einer 20fach verd. Lösung	10	Die klare Mischung besitzt einen deutlichen Stich ins Rötliche. Wandert zur Anode.

Die Wanderung wurde in einer U-förmigen Röhre beobachtet, welche einen kapillaren Ansatz trug, der das Überschichten zweier Flüssigkeiten gestattete. Wurde die Wanderung der Kolloide ohne Elektrolytzusatz beobachtet, so bildete destilliertes Wasser die obere Schicht in der U-Röhre. Es gelingt sehr leicht, eine scharfe Trennungsschicht zwischen Kolloid und Wasser herzustellen, und ist dabei die Beobachtung der Überführung recht augenfällig und scharf; so werden viele Fehlerquellen vermieden, denen man ausgesetzt ist, wenn die Elektroden direkt in das Kolloid tauchen, welches sie in ihrer Umgebung mit den Produkten der Elektrolyse verunreinigen, von denen Spuren ja oft genügen, die Wanderungsrichtung umzukehren.

Zu den Versuchen der letzten Tabelle ist zu bemerken, dass die Flüssigkeit zwar in allen Fällen als Ganzes die bezeichnete Wanderungsrichtung einschlug (dass also beide Grenzschichten gegen Wasser sich gleichmässig nach einer Seite bewegten), dass aber gewisse Veränderungen dabei zu beobachten waren. So trennten sich im ersten Versuche Flocken von $Fe(OH)_3$ und wanderten voraus, während sich im Anodenschenkel die Trennungsschicht zwar nach der Seite der Kathode verschob, in der Grenzschicht selbst aber gelblich angehaucht war. In allen andern Versuchen blieb das Kolloid aber ganz homogen, nur trug bei längerer Einwirkung des Stromes die Trennungsschicht im Anodenschenkel meist einen ganz feinen gelben Flaum. Daraus geht also hervor, dass beide Kolloide in der Flüssigkeit vertreten sind, wenn auch jeweilig von dem einen nur eine Spur darin enthalten ist. Im letzten Versuche (Nr. 9) hatte das Kolloid nicht die Farbe eines seiner Bestandteile, und bei der Wanderung trat nicht die Spur einer Entmischung zutage, hier scheint sich das überschüssige Kolloid mit dem verdünntern vereint zu haben unter Bildung von Komplexen, welche den Überschuss der Ladung des vorherrschenden Kolloids tragen.

Ich habe ganz analoge Versuchsreihen mit kolloidalem Schwefel-

antimon, endlich mit mehrern kolloidalen Metallen ausgeführt, da sie aber nichts Neues lehrten, verzichte ich auf ihre Wiedergabe.

Es gibt also Fälle, in denen eine Vereinung der Kolloide stattfindet, und solche, in denen eine Spur ungefällten Kolloids noch neben dem fällenden in der Lösung verbleibt. Was das erste anbelangt, lässt sich anführen, dass viele Kolloide und Suspensionen aufeinander einwirken, selbst dann, wenn sie gleiche Ladungen tragen. So habe ich finden können, dass Mastixemulsionen (die man durch Eintragen einer kleinen Menge alkoholischer Mastixlösung in viel Wasser als milchige weisse Suspensionen erhält, die sich viele Tage unverändert aufbewahren lassen) bei der Mischung mit kolloidalem Schwefelarsen, Schwefelantimon usw., ganz klar und durchsichtig werden, während sie bei noch so weitgehender Verdünnung immer trüb erscheinen. Mit dem elektropositiven Eisenhydroxyd zusammengebracht, fällt der elektronegative Mastix aber aus. Dieselbe Erscheinung kann man an vielen Farbstoffen usw. beobachten. Eine trübe Lösung von Benzopurpurin (elektronegativ) wird ganz klar und erfährt eine Farbenänderung, wenn es mit kolloidalem Schwefelarsen, Schwefelantimon usw. zusammengebracht wird, wobei es eine schmutzig braune Farbe annimmt, während es durch Eisenhydroxyd ebenso wie Mastix gefällt wird, und solcher Beispiele könnte ich noch mehrere anführen. Ein besonders merkwürdiges habe ich bei der Untersuchung kolloidalen Goldes gefunden. Dieses wird bekanntlich durch Schütteln mit Quecksilber nicht aus der „Lösung“ genommen. Ich vermutete, dass der Grund hierfür in der gleichnamigen Ladung beider Metalle zu suchen sei (eine Vermutung, deren Richtigkeit sich, wie schon hier erwähnt sein möge, bestätigt hat), und setzte der Lösung eine Spur Quecksilbersalz zu, um das *Hg*-Metall umzuladen, dabei schlug die Farbe des Goldes in Braun um und wurde der des kolloidalen Quecksilbers sehr ähnlich, das Kolloid liess sich abermals durch Quecksilber nicht ausschütteln, aber es wanderte nun auch zur Kathode! Es enthielt sowohl Quecksilber als Gold. Schüttelte man es jetzt mit Platinmohr, das in der Versuchslösung negativ war, aus, so erlangte es abermals die Farbe des kolloiden Goldes, wanderte wieder zur Anode und enthielt kein Quecksilber mehr.

Ist aus alledem ersichtlich geworden, dass Kolloide in der verschiedensten Weise zusammentreten können, ohne den kolloidalen Zustand zu verlassen, so hat der Umstand, dass eine kleine Menge ungefällten neben dem fällenden Kolloid in der Lösung bestehen kann, gleichfalls nichts Auffälliges mehr an sich. Ist nämlich die gegenseitige Fällung von Kolloiden mit der Fällung, die sie durch Elektrolytzusatz erfahren, ver-

gleichbar, so ist es nur zu erwarten, dass auch hier der Eintritt der Fällung an eine Minimalkonzentration, den „Schwellenwert", gebunden ist, unterhalb dessen es zu keiner Koagulation mehr kommt. Wir haben schon gesehen, dass es auch hier zur Fällung einer Minimalkonzentration bedarf, und wollen noch prüfen, ob dieser „Schwellenwert" in Analogie zu dem der Salzfällung ebenfalls mit der Verdünnung zunimmt. Dazu sind die Volumina der Kolloide ermittelt worden, bei deren Zusatz eben eine Trübung zu beobachten war (siehe folgende Tabelle).

Auch die Abhängigkeit des Schwellenwertes von der Konzentration des Salzes findet also hier ihr Analogon, es ist demnach die Gegenwart von fällbarem neben fällendem Kolloid der Stabilität kolloidaler Lösungen zu vergleichen, denen eine zur Fällung nicht genügende Menge eines Elektrolyten zugesetzt wurde.

Trübung von $Fe(OH)_3$ durch Zusatz von As_2S_3, Sb_2S_3.

Zu 10 ccm $Fe(OH)_3$	ccm As_2S_3	ccm Sb_2S_3
	0·2—0·3	0·1
dasselbe, alle Lösungen auf das Zweifache verdünnt:	0·3—0·4	0·2
„ „ „ „ „ Vierfache „ :	0·7—0·8	0·4—0·5
„ „ „ „ „ Zehnfache „ :	1·0—1·1	0·7—0·8

Aber diese einfachen Verhältnisse werden unübersichtlich, sobald man unechte Kolloide zur Betrachtung heranzieht. So ist es wohlbekannt, dass geringe Mengen von Gelatine, Agar-Agar u. a. m. die Ausfällung echter Kolloide durch Elektrolyte verhindern können, und trotzdem weisen Gelatine, Agar-Agar usw. neben dieser schützenden auch fällende Wirkungen auf dieselben Kolloide und Suspensionen aus, wenn sie ihnen in kleiner Menge zugesetzt werden. Dies gibt sich darin zu erkennen, dass der Schwellenwert von Elektrolyten durch geringe Zusätze von Gelatine merklich herabgesetzt werden kann. So wird eine Mastixemulsion, der eine Spur Gelatine zugesetzt wurde, nach Neisser und Friedemann (loc. cit.) viel leichter durch $NaCl$ ausgefällt, als ohne diesen Zusatz, wie folgende der zitierten Abhandlung entnommene Tabelle veranschaulicht:

In jedes Röhrchen kommt 1 ccm Mastix ($^1/_{10}$ Orig.-Emuls.). Alles auf 3 ccm aufgefüllt.

$NaCl$ 10%		Zusatz 20%iger Gelatine, davon 0·0001 ccm
1	Fällung	Fällung
0·5	keine Fällung	Fällung
0·25	keine Fällung	Fällung
0·125	keine Fällung	Fällung
0·005	keine Fällung	keine Fällung
0·025	keine Fällung	keine Fällung

Ich habe diesen Versuch mit demselben Ergebnisse wiederholt und auch an einer Reihe von elektronegativen Kolloiden dieselben Beobachtungen anstellen können. Auf elektropositive Kolloide übte aber die Gelatine keinen fällungsbefördernden Einfluss aus, wenn in sauerer oder neutraler Lösung gearbeitet wurde. Was die Fällungshemmung durch Gelatine betrifft, habe ich keine gradmässige Abhängigkeit derselben von der Konzentration auffinden können, vielmehr scheint es, als träte die Schutzwirkung erst dann in ihr Recht, wenn die Konzentration an Gelatine eine bestimmte Grenze überschritten hat. Sobald dies erfolgt ist, hält die Schutzwirkung auch grössern Elektrolytzusätzen Stand. Die fällungshemmende Kraft der Gelatine ist aber von ihrer Vorgeschichte abhängig, es ist nicht gleichgültig, ob man eine frische oder eine alte Lösung verwendet, noch weniger ob man die Gelatine erst in der Kälte aufquellen lässt und dann durch gelindes Erwärmen in Lösung bringt, oder ob man die Lösung kocht, und so geben die einzelnen Versuche keine genau übereinstimmenden Zahlen.

Es kann leicht gezeigt werden, dass die Wirkung der Gelatine sich nicht allein darauf beschränkt, bei geringfügigem Zusatze die Fällung elektronegativer Kolloide zu befördern, in grösserer Konzentration angewandt, dieselbe hintanzuhalten, sondern dass die Gelatine für sich allein schon einen Einfluss auf diese Kolloide ausübt, der aber wieder an bestimmte Konzentrationen gebunden ist, wie es die folgenden Tabellen illustrieren mögen.

Einwirkung 1%iger Gelatine auf koll. Sb_2S_3.

ccm Gelatine	ccm koll. Sb_2S_3	
5	5	Bleibt klar, wandert langsam zur Kathode
3	7	Wird opak
2	8	Opak, undurchsichtig
1	9	„ „

Gelatine und As_2S_3.

ccm Gelatine	ccm As_2S_3	
7	3	Durchsichtig, trübt sich aber nach einiger Zeit
5	5	Undurchsichtig, wandert zur Anode (langsam)
3	7	„ „ „ „ „
1	9	„ „ „ „ „

0·1% Gelatine	ccm As_2S_3	
7	3	Ganz schwache Trübung
5	5	„ „ „
3	7	Bleibt klar
9	1	Trübung
1	9	Bleibt klar

1% Gelatine	ccm As_2S_3	
5	5	Bleibt klar, wandert zur Kathode
3	7	Kaum merkliche Trübung
2	8	Ganz feine Trübung, wandert zur Anode
1	9	" " " " " "

Auf kolloidales Eisenhydroxyd übt Gelatine keine andern als schützende Wirkungen aus. Sie gibt, in kleinen Mengen oder im grossen Überschusse zugesetzt, keine Trübung und verändert auch nicht die Wanderungsrichtung dieses Kolloids, auch setzt sie die Fällungsgrenze des kolloidalen $Fe(OH)_3$ nicht herab, sondern erhöht immer dieselbe. Da die Gelatine, wie wir gleich sehen werden, gleichsinnige Ladung wie $Fe(OH)_3$ trägt, ist daraus zu ersehen, dass auch die Fällungsbegünstigung, welche Gelatine und andere unechte Kolloide ausüben, sich nur entgegengesetzt geladenen Suspensionen und Hydrosolen gegenüber geltend macht, in der Weise, dass Gelatinepartikeln mit Mastix-, Sb_2S_3- usw. Teilchen zusammentreten und zur Bildung von Partikeln führen, die zwar grösser sind wie die ursprünglichen Kolloidteilchen, aber noch immer in Lösung bleiben können. Erst auf Elektrolytzusatz flocken sie aus, und zwar hat ihre Grössenzunahme die Koagulation begünstigt, d. h. die Fällungsgrenze ist jetzt eine niederere.

Bei der Wanderung im elektrischen Stromgefälle trübte sich in den beiden letzten Versuchen der Tabelle die Flüssigkeit im Kathodenschenkel. Solche Erscheinungen sind mir öfters begegnet, wenn ein Gemisch entgegengesetzt geladener Kolloide zu Wanderungsversuchen herangezogen wurde, desgleichen nach längerer Stromeinwirkung auf Kolloide, die in sauerer Lösung die entgegengesetzte Ladung annehmen, welche ihnen in alkalischer Lösung zukommt: auf beiden Seiten besitzt dann das Kolloid verschiedene Ladung, wandert von beiden Seiten gegen die Mitte und fällt dort aus oder erfährt eine Trübung. (Je nachdem die Wanderung im einen oder andern Sinne schneller erfolgt, und je nach der Ausbreitung von Säure und Alkali verschiebt sich der Punkt, wo dies eintritt, von der Mitte aus mehr nach der Anode oder Kathode.)

Eines der zahlreichen Kolloide, die in saurer Lösung elektropositiv, in alkalischer Lösung elektronegativ sind, stellt auch die Gelatine, wie ich durch eine Reihe von Überführungsversuchen konstatieren konnte, dar: ca. 0·1%ige Gelatinelösung, die von Haus aus eine Spur Säure enthielt (welche sich durch Dialyse nicht entfernen liess), wurde in drei, besser vier kleine Bechergläser verteilt, die durch Heber miteinander verbunden waren. In die zwei äussern Bechergläser tauchten Platindrähte als Elektroden, durch die der Strom der Strassenleitung geschickt wurde.

Nach ca. 24 stündiger Stromeinwirkung liessen je 10 ccm Lösung beim Eindampfen und nachträglichem Erwärmen bis zur Gewichtskonstanz bei 100° an Rückstand:

10 ccm Lösung	Anodengefäss:	0·0825 g
	Zwischengefässe:	0·1371 g
	Kathodengefäss:	0·1926 g

Wurde die Säure durch den Zusatz einer minimalen Spur von NH_3 möglichst genau abgestumpft, so war das Versuchsresultat:

10 ccm Lösung	Anodengefäss:	0·1368 g	Rückstand
	Zwischengefässe:	0·1374 g	„
	Kathodengefäss:	0·1378 g	„

Sobald Ammoniak in Überschuss zugegen war, kehrte sich die Wanderungsrichtung aber deutlich um. Wanderte die Gelatine im ersten Falle deutlich zur Kathode, war das Versuchsergebnis im zweiten Falle zweifelhaft, so zeigte sich nunmehr eine entschiedene Überführung zur Anode; jetzt ergab die Wägung:

10 ccm Lösung	Kathodengefäss:	0·0954 g	Rückstand
	Zwischengefässe:	0·1373 g	„
	Anodengefäss:	0·1786 g	„

Es versprach die nähere Untersuchung der Schutzwirkungen an der Gelatine leicht Aufschluss über den Einfluss, den der Ladungssinn dabei ausübt, geben zu können. Schon bei früherer Gelegenheit hatte ich beobachten können, dass die schützende Wirkung, welche Gelatine auf kolloidale Metalle ausübt, kleiner ist, wenn die Metallsole sich in sauerer Lösung befinden und elektropositive Ladungen erlangt haben, wiewohl eine Wirkung auch da noch besteht. Desgleichen übt Gelatine auf kolloidales Eisenhydrat, das selbst auch einen amphoteren Elektrolyten vorstellt und deshalb in sauerer oder neutraler Lösung elektropositiv, in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung aber elektronegativ wird, beim Zusatze von NH_3 nur in gewissen Fällen eine schützende Wirkung aus, und zwar zeigt es sich sowohl bei Metallsolen, wie beim kolloidalen Eisenhydroxyd, dass eine Schutzwirkung besteht, wenn erst die Gelatinelösung und dann der Elektrolyt zugesetzt wird, nicht aber, wenn dem Sole ein Gemisch der Gelatine mit dem Elektrolyten auf einmal zugesetzt wird, oder wenn gar die Gelatine nach dem Elektrolyten eingetragen wird. Es erfährt also kolloidales $Fe(OH)_3$ eine Fällung durch ein Gemisch von Gelatine und Ammoniak, während ein Gemisch von Gelatine und kolloidalem Eisenhydroxyd (das zur Kathode wandert) auf den Zusatz von Ammoniak ganz klar bleibt und nach

dem Zusatz zur Anode wandert; im ersten Falle fügt man einem elektropositiven Hydrosol [$Fe(OH)_3$] ein elektronegatives zu (Gelatine, Ammoniak) und erhält einen Niederschlag, im zweiten kehrt man bloss durch einen Zusatz die Ladung eines kolloidalen Gemisches um, und dabei erfolgt keine Fällung.

Nicht viel anders stellen sich solche Erscheinungen bei echten Kolloiden dar. So wird kolloidales Gold (elektronegativ) wohl durch kolloidales Eisenhydroxyd (elektropositiv), nicht aber durch ein Gemisch von kolloidalem $Fe(OH)_3$ mit Gelatine und Ammoniak (elektronegativ) gefällt.

Kolloidales Eisenoxydhydrat fällt kolloidales As_2S_3, Sb_2S_3 usw. aus. Löst man die letztgenannten Kolloide aber in Ammoniak auf und setzt sie nun dem kolloidalen Eisenhydroxyd zu, so erfolgt keine Fällung mehr, gleichzeitig ist das $Fe(OH)_3$ elektronegativ geworden.

Das Gel, welches beim Zusammentreffen kolloidalen Eisenhydroxyds mit kolloidalem Sb_2S_3, As_2S_3 entsteht, geht auf den Zusatz einer genügenden Menge Ammoniak oder Alkali wieder in Lösung und wandert zur Anode; fällt man aber das kolloidale $Fe(OH)_3$ erst durch Ammoniak aus und setzt ihm dann kolloidales Sb_2S_3 oder As_2S_3 bei beliebigem Überschuss von NH_3 oder KOH zu, so geht es nicht in Lösung; auch das Gel, welches aus kolloidalem $Fe(OH)_3$ und kolloidalem Golde entsteht, wird durch Ammoniakzusatz nicht mehr in Lösung gebracht, HCl kann aber die Fällung rückgängig machen, und nun wandert die gefärbte Lösung zur Kathode.

In der ersten Abhandlung war die schon länger bekannte Tatsache, dass elektronegative Kolloide oder Suspensionen durch mehrwertige Kationen weitaus leichter gefällt werden, als durch einwertige, dass die Säuren auf sie gleichfalls eine weitaus grössere fällende Kraft ausüben, als es den Alkalien eigen ist, näher besprochen worden: es zeigte sich, dass diese Eigentümlichkeit vorauszusehen ist, wenn man die elektrostatische Wirkung der Ionen auf die Kolloidteilchen berücksichtigt und einer Rechnung von Whetham folgt, ferner die Verschiedenheit der Beweglichkeit der Ionen des Elektrolyts ins Auge fasst. Wird die Fällung elektronegativer Sole und Suspensionen aber durch die Gegenwart mehrwertiger Kationen und durch $H^{\cdot}$-Ionen besonders begünstigt, so wird sie durch die Ionen, welche die Fällung elektropositiver Hydrosole und Suspensionen befördern, also durch mehrwertige Anionen, OH'-Ionen usw. erschwert und vice versa; auch diese Eigentümlichkeit lässt sich versinnlichen, wenn man beachtet, dass die elektrostatische Abstossung der Kolloidteilchen durch die gleichgeladenen Ionen nun besonders gross wird und einer Anhäufung der Teilchen entgegen-

wirken muss. Bei der Untersuchung kolloidaler Metalle gibt sich dies durch eine entsprechende Erhöhung der Konzentration, bei welcher eine Fällung durch den Elektrolyten erzielt wird, durch die Erhöhung des „Schwellenwertes“ zu erkennen, direkt fällungshemmende oder gar lösende Wirkungen, wie wir sie in den eben angeführten und in weiter folgenden Versuchen beobachten, konnte ich bei Metallsolen allein niemals finden; dies liegt wohl zum Teil darin, dass den Teilchen dieser Kolloide wegen ihres viel höhern spezifischen Gewichtes eine viel niederere kritische Grösse gesetzt ist, bei der sie der Gravitation folgen, auch sind ihre Teilchen von Haus aus grösser, wie die unechter Kolloide und auch die vieler echter Kolloide, beispielsweise die kolloidaler Kieselsäure (die erst im Ultravioletten eine Lichtabsorption aufweist). In der Tat ist kolloidale Kieselsäure dementsprechend, solange sie neutral oder nur ganz schwach sauer reagiert (und nahe isoelektrisch ist), gegen Elektrolytzusätze wenig empfindlich und wird z. B. durch viel $BaCl_2HCl$, aber auch durch K_2SO_4 oder NH_3 nur ganz langsam (meist erst innerhalb mehrerer Stunden) ausgefällt; sie wird aber momentan niedergeschlagen, wenn man ihr neben $BaCl_2$ ganz wenig Ammoniak zusetzt (und dadurch ihre negative Ladung erhöht); mit Salzsäure kann die Fällung aber wieder aufgehoben werden. Hier erfolgt eine Rückversetzung eines einheitlichen Gels in den kolloidalen Zustand! Die Wirkung der Salzsäure beruht auf ihrer Fähigkeit, den Ladungssinn der Kieselsäure umzukehren (derselben positive Ladung zu erteilen); setzt man kolloidaler Kieselsäure neben K_2SO_4 etwas Salzsäure zu, so erfolgt wieder die Fällung momentan und kann nun durch Ammoniak rückgängig gemacht werden; HCl mit $BaCl_2$, oder NH_3 mit K_2SO_4 wirken aber nur ausserordentlich träge ein.

Aus diesem Versuche kann man zweierlei entnehmen:

1. Kolloidale Kieselsäure ist in alkalischen und sehr schwach sauren Lösungen elektronegativ, wird aber mit der Zunahme des Säuretiters elektropositiv. (Das Verhalten gegen mehrwertige Anionen und Kationen ist so charakteristisch, dass es in vielen Fällen zur Erkennung des Ladungssinnes benutzt werden kann. In dem vorliegenden Falle habe ich mich aber auch durch Überführungsversuche wie auf Seite 147 f. von dem Wechsel des Ladungssinnes überzeugt; die entsprechenden Daten teile ich hier nicht mit, weil die Anwesenheit grösserer Elektrolytmengen besondere Vorsicht erheischt und die Resultate a. a. O. publiziert werden sollen.)

2. Eine „Auflösung“ des Gels erfolgte immer dann, wenn seine Bestandteile (SiO_2 und das mitgerissene Ion) durch Elektrolytzusatz ver-

möge der Umladung des SiO_2 gleichen Ladungssinn erlangten, gerade wie in den früher besprochenen Kolloidmischungen. Auf diesem Momente dürfte wohl ein grosser Teil der „lösenden" Wirkungen von Elektrolytzusätzen beruhen, wie wir noch des weitern sehen werden.

Ad. 1 möchte ich noch erwähnen, dass die Empfindlichkeit eines Kolloids gegen mehrwertige Ionen, resp. ihre Abhängigkeit vom Ladungssinne des Kolloids, selbst an einem so „unechten" und darum schwer fällbaren Kolloide wie Gelatine demonstriert werden kann. Setzt man ihr nämlich eine ammoniakalische $BaCl_2$-Lösung zu, so erfolgt eine feine Trübung, die auf Salzsäurezusatz wieder verschwindet (die Gelatine wird durch Säure elektropositiv); setzt man der Gelatinelösung aber $BaCl_2$ und Säure zu, oder viel K_2SO_4 und Ammoniak, so erfährt sie keine Trübung; dieselbe tritt aber ein, wenn man ihr neben K_2SO_4 etwas Säure zufügt.

Ist früher schon (Seite 137) die Vermutung ausgesprochen worden, dass schwache Elektrolyte mit genügend grossem Ion kolloidähnliche Eigenschaften besitzen dürften, so lassen sich tatsächlich alle hier angeführten Versuche mit solchen Elektrolyten wiederholen. Einige Beispiele seien zum Belege angeführt.

Methylorange, das wir zuerst besprechen wollen, weist in wässeriger Lösung eine anodische Konvektion auf, sie wird durch $BaCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $FeCl_3$ usw., momentan ausgeflockt, die Fällung kann aber durch Säurezusatz rückgängig gemacht werden. In sauerer Lösung ist Methylorange aber elektropositiv, wird durch mehrwertige Anionen nicht gefällt, gibt aber mit mehrwertigen Anionen Anlass zum Auftritte einer feinen Trübung.

Bismarckbraun zeigt kathodische Konvektion, wird durch kolloidales As_2S_3, Sb_2S_3, durch Mastixemulsion, durch Alkalien, mehrwertige Anionen usw. momentan durch kolloidales $Fe(OH)_3$, durch kolloidales Gold, dem durch entsprechende Zusätze positive Ladung erteilt wurde, usw. nicht verändert. Mit dem elektronegativen Methylorange gibt es eine Trübung, welche verschwindet, sobald man die Flüssigkeit ansäuert und so das Methylorange umlädt.

Eosin ist elektronegativ, fällt $Fe(OH)_3$-Sol, lässt As_2S_3, Sb_2S_3 unverändert, klärt die Mastixemulsion vollständig, erfährt auf Zusatz von Säuren von mehrwertigen Kationen usw. eine momentane Ausfällung, ist gegen Alkali und gegen mehrwertige Anionen unempfindlich und fällt (wie schon Bechhold, Neisser und Friedemann loc. cit. beobachten konnten) Bismarckbraun innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen momentan aus, Gelatine verhindert die Fällung. Methylorange

wirkt auf Eosin nicht, Säurezusatz vermittelt aber eine Fällung, die durch Alkali wieder aufgehoben wird.

Bringt man die Trübung, die beim Mischen von Methylorange mit Bismarckbraun entsteht, durch HCl in Lösung und setzt ihr Eosin zu, so tritt keine Änderung mehr ein. Methylorange wirkt hier schützend, (ohne sie fällt Bismarckbraun und Eosin bei Gegenwart von Säure immer aus).

Eine durchgreifende Analogie mit dem Verhalten der Kolloide gibt sich also hier kund, daneben zeigt sich hier und im folgenden, dass eine Wiederauflösung der Gele auf Elektrolytzusatz immer wieder dann erfolgt, wenn der Zusatz zur Folge hat, dass die im Gele vertretenen Bestandteile gleichen Ladungssinn annehmen.

Auch die Schutzwirkungen, die Gelatine ausübt, entsprechen hier denen, die wir früher beobachtet haben. Mit Gelatine versetzte Bismarckbraunlösung wird durch Alkali nicht gefällt, giesst man aber eine Lösung von Bismarckbraun in Gelatine, die mit Alkali oder mit NH_3 versetzt wurde, so fällt ein Niederschlag aus. Eine Ausflockung tritt also ein, wenn man die beiden Körper zusammenbringt, während sie entgegengesetzte Ladungen tragen.

Ganz entsprechend verhält sich Eosin. Fügt man ihr Gelatine zu, so fällt sie auf Zusatz von Säure nicht aus, trägt man aber Eosin in salzsaure Gelatine ein, so scheidet sich momentan ein Niederschlag ab.

Behandelt man Eosin, das durch Gelatine vor der Ausflockung geschützt wurde, mit einer Säure, so schlägt seine Farbe in Orangegelb um, und nun hat es kathodische Konvektion erlangt.

Brasileïn, das durch etwas Ammoniak in Lösung gebracht wurde, hat anodische Konvektion, es gibt mit kolloidalem $Fe(OH)_3$ eine Trübung, wird langsam durch $BaCl_2$, schnell durch $FeCl_3$ gefällt, bleibt auf Zusatz von Sulfationen aber in Lösung.

Hämatoxylin, das in schwach ammoniakalischer Lösung mit der bekannten tiefvioletten Farbe gelöst ist, wandert zur Anode und fällt mit $BaCl_2$, $FeCl_3$ momentan aus, bleibt hingegen auf den Zusatz von Sulfationen in Lösung. Zusatz von Gelatine oder von Bismarckbraun bleibt ohne Wirkung, auch das kolloidale $Fe(OH)_3$ ruft keine Trübung hervor. Bei Gegenwart ammoniakalischen Hämoglobins fällt aber kolloidales $Fe(OH)_3$ auch nicht kolloidales As_2S_3, Sb_2S_3, hier liegt also wieder eine Schutzwirkung vor. Fällt aber Hämatoxylin auch weder Gelatine, noch Bismarckbraun, so gibt sich ein Einfluss auf diese entgegengesetzt geladenen Kolloide darin kund, dass das Gemisch mit einem derselben durch Säure niedergeschlagen wird, während Gelatine, Bismarckbraun

oder Hämatoxylin für sich allein durch Säure nicht gefällt werden (die Farbe des ammoniakalischen Hämatoxylins schlägt bei Säurezusatz um, die Lösung bleibt aber vollständig klar).

Methylenblau hat kathodische Konvektion, konnte durch Elektrolytzusätze nicht koaguliert werden, fällt aber mit kolloidalem As_2S_3, Sb_2S_3 usw. sofort mit grünlich brauner Farbe aus. Eosin ruft aber keine Ausflockung hervor, sondern die Lösung wird schön purpurrot, das Gemisch beider Kolloide wandert aber zur Anode. Es hat also eine Vereinung stattgefunden, in der das Eosin das Übergewicht der Ladung trägt. Dies spricht mit der Unfällbarkeit durch Elektrolyte und entsprechend der chemischen Konstitution des Methylenblaues dafür, dass seine Teilchen klein sind und nur eine geringfügige Ladung tragen. Das Gel von Methylenblau und As_2S_3 oder Sb_2S_3 löst sich nicht durch Zusatz von Eosin; es ist aber auch nicht zu erwarten, dass Eosin eine Umladung des Methylenblaues hervorzurufen imstande ist, vielmehr dürften hier ähnliche Verhältnisse bestehen, wie bei der Seite 146 beschriebenen Einwirkung von Gelatine auf die kolloidalen Sulfide des Arsens und des Antimons. Dass die einzelnen Teilchen des Methylenblaues aber klein sind, erkennt man daran, dass sie unter Einwirkung des Stromes Membranen zu durchdringen vermögen, an welchen die Kolloide sich abscheiden (tierische Blase, Pergament usw.).

Fuchsin trägt, seinem basischen Charakter entsprechend, eine positive Ladung, weist kathodische Konvektion auf, fällt elektronegative Kolloide, wie die des Schwefelarsens und -antimons. Es liefert mit diesen ein Gel, das ebenfalls durch Ammoniak wieder in Lösung gebracht werden kann u. s. f.

In diesen Beispielen, die leicht vermehrt werden könnten, zeigt es sich also allgemein, dass Ionen schwacher Elektrolyte kolloidähnlichen Charakter erlangen, wenn sie genügende Grösse besitzen. Da die Molekulargrösse dieser Körper meines Wissens in wässeriger Lösung noch nicht ermittelt worden sind, lässt sich freilich hieraus noch nicht sagen, wie gross die Ionen sein müssen, um solche Eigenschaften anzunehmen, doch ist das abgestufte Verhalten der einzelnen Glieder und die Funktion, welche die elektrische Ladung dabei spielt, daraus ersichtlich geworden[1]).

[1]) Molekulargewichte, die in andern Lösungsmitteln ermittelt wurden, liefern für die Molekulargrösse in Wasser keinen sichern Anhaltspunkt; denn die Nernstsche Regel, derzufolge die Association von Molekülen in Medien mit geringerer D.K. begünstigt ist, scheint, nach Games Versuchen zu urteilen (Diese Zeitschr. 4, 457. 1889), auf Kolloide nicht ohne weiteres anwendbar zu sein, so hätte die Gallussäure

Diese Beobachtungen, welche ich aus meinen Versuchsprotokollen noch erheblich vermehren könnte, sind von einiger Bedeutung für das Verständnis eines der interessantesten und wichtigsten Kapitel der Kolloidchemie, der reversiblen und der irreversiblen Eiweissfällung, um deren Erforschung sich neben Hardy und Posternak[1]), W. Pauli[2]) besonders verdient gemacht hat.

Natives Eiweiss (elektronegativ) wird durch Alkalisalze erst bei grössern Konzentrationen gefällt, und das abgeschiedene Gel löst sich beim Verdünnen der Lösung wieder auf. Mit der geringen Fällungskraft der Ionen der Leichtmetalle geht eine deutliche Abhängigkeit des Fällungsvermögens ihrer Salze von der Natur des Anions einher, und zwar ordnet sich diese Wirkung nach der Reihe:

Fällungsvermögen: $Li > Na > K > NH_4 > Mg$.

Von den Salzen desselben Metalles ist das Fällungsvermögen: Fluorid > Sulfat > Phosphat > Citrat > Acetat > Chlorid > Nitrat > Bromid > Jodid > Rhodanid.

[Es ist interessant, dass sich dieselbe Reihe, hinsichtlich der Fähigkeit von Natriumsalzen die Quellung von Leimplatten zu verhindern herstellt (Hofmeister), und dass auch die Schmelzpunktserhöhung, die Gelatine durch Salzzusatz erfährt von Salz zu Salz in der nämlichen Reihenfolge abnimmt (Pauli).]

Eine viel grössere fällende Kraft als sie die Kationen der Alkalimetalle aufweisen, kommt denen der Metalle *Zn*, *Fe*, *Cu*, *Ag*, *Hg*, *Pb* zu. Sehr geringe Salzkonzentrationen rufen hier schon eine Ausflockung hervor, die durch Verdünnen nicht mehr zurückgeht (irreversible Fällung) zugleich wird die Salzwirkung sogut wie unabhängig von der Natur des Anions.

Hardy hat nun, wie eingangs bemerkt, darzutun gewusst, dass die elektrischen Eigenschaften von koaguliertem Eiweiss sich umkehren, sobald es aus alkalischer in sauere Lösung gebracht wird, indem es in letzterer elektropositive (kathodische) Konvektion erlangt. Es ist nun äusserst bemerkenswert, dass es Posternak[3]) gelungen ist, den Nachweis zu führen, dass mit der Umkehr der elektrischen Eigenschaften auch die Reihenfolge des Fällungsvermögens der Salze verkehrt wird; denn jetzt ist statt der frühern, die Reihe:

Fällungbefördernde Anionen: $CNS > J > Br > NO_3 > Cl > C_2H_3O_2$.

Hemmende Kationen: $Mg > NH_4 > K > Na$ zu schreiben.

Die Ordnung hat sich gerade umgekehrt.

---

in Eisessig normale Molekulargrösse, in wässeriger Lösung aber scheint sie etwa 100 mal so grosse Moleküle zu bilden.

[1]) Ann. de l'inst. Pasteur. [2]) Loc. cit. [3]) Ann. de l'inst. Pasteur **15**, **85** (1901).

Pauli hat dann gezeigt, dass es gelingt, Salze zu kombinieren, bei denen die fällungslösende Wirkung der Anionen die fällende der Kationen übertrifft oder wenigstens sehr weit herabsetzt, und zwar erfolgt dies beim Zusammenwirken der Endglieder der Anionenreihe mit den Anfangsgliedern der Kationenreihe, ferner hat er beobachtet, dass die Verschiebung des Fällungsvermögens gradweise mit der Zunahme des Säuretiters erfolgt. So findet beim Zusatz von 0·01—0·02-norm. HCl noch keine Verschiebung der Fällungsgrenze der Leichtmetallsalze statt, und es ist nur eine geringe Beschleunigung der Fällung zu beobachten, dagegen erfahren die Endglieder der Anionenreihe dadurch schon eine starke Beeinflussung, indem sie jetzt zu irreversibler Fällung führen (J und CNS) zugleich kehrt sich gegenüber dem Verhalten bei nativer Reaktion die Reihenfolge der Kationen um, da das Fällungsvermögen für dasselbe Anion (J, CNS) jetzt nach der Ordnung Mg, NH_4, K, Na abnimmt. Erst in 0·03-norm. HCl gewinnen sonst fällungsbegünstigende Salze aber ein mehr oder minder bedeutendes Hemmungsvermögen.

Recht eigentümlich ist das Gehaben der Eiweisslösung gegen Erdalkalisalze. Die Chloride und Acetate von Ca, Ba, Sr fällen erst in weit höhern Konzentrationen, als die entsprechenden Verbindungen der Alkalimetalle, hingegen besitzen die Rhodanide, Jodide und Bromide ein sehr hohes Fällungsvermögen. Da zeigt es sich aber, dass der Zusatz eines Erdalkalisalzes zu nativer Eiweisslösung mit dem Auftritt einer saueren Reaktion verbunden ist, zugleich hat die Empfindlichkeit gegen Salze dieselbe Reihenfolge angenommen, die Posternak für sauere Lösungen beschrieben hat!

Diese von Pauli (loc. cit.) mitgeteilten Beobachtungen habe ich durch Überführungsversuche ergänzt, dabei zeigte es sich, dass natives Eierklar oder Eiweiss in wässerigen Lösungen mit Alkalizusatz oder ohne jeden Zusatz zur Anode wandern, und dass die Konvektion von Eiweisslösungen beim Zusatze von Erdalkalisalzen eine kathodische wird. Das Eiweiss wird durch diesen Zusatz also umgeladen, und damit kehrt sich die Fällungskraft von Anionen und Kationen um. Die etwas spezifischen Eigenschaften der einzelnen Ionen, die es mit sich zieht, dass die Umkehr nicht sofort beim Auftreten sauern Titers, sondern erst gradweise statt hat, dürfte ebenfalls in ihrer Wirkung auf die Ladung des Eiweiss begründet sein[1]).

[1]) Ob die Eiweissfällung durch Alkohol, Formaldehyd usw. einer chemischen Wirkung oder ebenfalls einer Beeinflussung der Ladung zuzuschreiben ist, bleibt eine noch offene Frage. Möglicherweise handelt es sich hier um eine Art Aussalzung (allerdings durch einen Nichtelektrolyten).

Ganz ähnlich wie Hühnereiweiss verhalten sich Globulin, Leim, Serumeiweiss, Hausenblase usw. (Hofmeister), ganz ähnlich verhalten sich endlich Bakterien bei der Serumagglutination, wie es in letzter Zeit schon mehrfach hervorgehoben wurde. In der Tat ist es nur zu erwarten, dass sämtliche Eiweissstoffe als durchwegs amphotere Elektrolyte ein analoges Verhalten aufweisen, und die Mannigfaltigkeit ihres Gehabens wird sich genau wie in den bisher angeführten Fällen auf ihre Eigentümlichkeit gründen, durch die geringsten Zusätze eine Änderung ihrer Ladung zu erfahren. An und für sich gleichgeladene Kolloide werden sich gegenseitig ausfällen, wenn sich die Ladung des einen von ihnen beim Zusammenbringen mit dem zweiten umkehrt, gerade dies wird aber bei so schwachen amphoteren Elektrolyten häufig eintreten können, und Spuren einer sauern oder alkalischen Reaktion werden in Kraft treten, sobald es sich um die Kuppelung so schwacher Elektrolyte handelt.

Von der gewöhnlichen Gelabscheidung unterscheidet sich der Vorgang der Agglutination aber bis zu gewissem Grade dadurch, dass die Bakterien, wie Bordet[1]) gezeigt hat, durch das Agglutinin allein nicht ausgeflockt werden, sondern dass dazu die Gegenwart von Salz notwendig ist. Die Agglutininbakterien (die man durch Ausfällung von Bakterien mit Serum erhalten kann) lassen sich nun nach mehrfachem Zentrifugieren und Waschen in destilliertem Wasser wieder aufschwemmen, sind wieder meist elektronegativ, lassen sich durch geringfügige Elektrolytzusätze wieder niederschlagen, und sind zwar empfindlicher gegen diese Zusätze geworden, als die nichtagglutinierten Bakterien. So ist die Fällungsgrenze nach einer während der Abfassung dieser Zeilen erschienenen II. Mitteilung von Neisser und Friedemann[2]);

Normallösungen der Salze	Bakterienaufschwemmung 1 cm	Agglutininbakterien 1 cm
	(alle Röhrchen auf 2 ccm aufgefüllt)	
$NaCl$	∞	0·025
$NaNO_3$	∞	0·025
$MgSO_4$	∞	0·025
$ZnSO_4$	0·01	0·001
$CaCl_2$	∞	0·005
$Cd(NO_3)_2$	0·01	0·001
$Pb(NO_3)_2$	0·0025	0·001
$Fe_2(SO_4)_3$	0·0005	0·0001
$Al_2(SO_4)_3$	0·00025	0·00025

[1]) Ann. de l'inst. Pasteur 1900, 267.

[2]) Die angeführten Zahlen sind unter andern in der bezeichneten Abhandlung: Münchener medizin. Wochenschr. Nr. 19, 1904 enthalten.

(die letzten zwei Lösungen enthielten zweifellos kolloidales $Fe(OH)_3$, resp. $Al(OH)_3$, die beide elektropositiv sind, die Bakterien tragen hingegen negative Ladung).

Die Agglutination lässt sich also dem Verhalten von Hämatoxylin und Bismarckbraun (Seite 152) an die Seite stellen oder auch mit dem der Mastixemulsion vergleichen, welche analogerweise durch Gelatine allein nicht ausgefällt wird, sondern erst wenn eine selbst zur Fällung nicht hinreichende Menge Elektrolyt zugegen ist[1].

---

[1] Einen Vergleich mit dem Verhalten der Mastixemulsion führen Neisser und Friedemann auch durch, beziehen denselben aber einerseits auf die Fähigkeit beider Systeme, zwischen den Elektroden auszufallen, dann darauf, dass beide Systeme ein Gemisch von Kolloiden vorstellen, und dass die Gelatine durch Salzzusatz immer einsinnig geladen werde. Der erste Grund ist ganz weit entfernt davon, die Bedeutung zu haben, welche ihm Neisser und Friedemann beilegen, Wir haben schon S. 147 gesehen, dass auch einheitliche Kolloide die Eigentümlichkeit aufweisen können, während des Stromdurchganges zwischen den Elektroden auszufallen, sie kommt denn auch ganz allgemein allen Kolloiden zu, die in schwach sauerer Lösung andere Ladung tragen, wie in schwach alkalischer Lösung. Ich konnte mich überzeugen, dass die Konzentration der Gelatine im Zwischengefäss schliesslich höher ist, wie in den beiden andern, sofern man nur genügend lange den Strom durchleitet (deshalb wurde den Überführungsversuchen der S. 147f. nur dann Wert beigelegt, wenn die Konzentration in den Zwischengefässen nahe unverändert geblieben war). Der Grund ist leicht einzusehen: die ursprünglich nach einer Seite geführte Gelatine wird schliesslich von beiden Seiten gegen die Mitte gedrängt, sobald der Anodenraum sauer (die Gelatine darin also positiv), der Kathodenraum alkalisch (die Gelatine darin negativ) geworden ist. Viele Körper teilen diese Eigenschaft, und die Bedingung für eine Ausfällung zwischen den Elektroden ist so günstiger, je näher die Elektroden stehen, es fielen mir u. a. zwischen den Elektroden aus: Congorot, Erythrosin, Eosin, SiO_2 usw. (vgl. hierzu auch: Lehmann, Diese Zeitschr. **14**, 157. 1894). Dies ist auch der Grund, weshalb sich kein Kolloid, dessen Ladungssinn von der mehr saueren oder alkalischen Natur der Lösung abhängt, an den Elektroden abscheidet. Kolloidales Silber scheidet sich an der Anode ab, desgleichen die kolloidalen Sulfide. Kolloidales *Pt, Au, Pd* dagegen, wie überhaupt alle Kolloide, die in sauerer Lösung positiv, in alkalischer negativ sind, scheiden sich aber nicht ab, auch Albumin, Gelatine usw. tun dies nicht oder höchstens in sehr stark alkalischen oder stark saueren Lösungen, welche eine sauere Reaktion in der unmittelbaren Umgebung der Anode, resp. eine alkalische Reaktion in der unmittelbaren Nähe der Kathode nicht aufkommen lassen. Macht man die Kathodenlösung von Haus aus alkalisch und säuert den Anodenraum an, so wandern solche Kolloide immer zur Mitte. Aus der Tatsache, dass sich der Kathodenraum an Gelatine anreichert, ohne dass eine Abscheidung eintritt, anzunehmen, dass die Gelatine oder das Eiweiss infolge vermehrter Oberflächenspannung die Lösung „auspresst", wie es Bechhold in einer jüngst erschienenen Abhandlung tut (Diese Zeitschr. **48**, 394. 1904), klingt etwas gewagt, und auch das Bild ist wohl noch glücklich gewählt, das Volumen wird doch nicht verringert! Das Kolloid übt doch keinen Druck von aussen aus!

Dieses Verhalten ist dem von Eiweisslösungen aber nahe verwandt und hat mit der reversiblen Eiweissfällung viele wesentliche Merkmale gemein.

Die Gelabscheidung durch Salzwirkung oder durch gegenseitige Fällung elektrisch verschiedener Kolloide kann naturgemäss erst dann eintreten, wenn die schwebenden Partikeln infolge ihrer Vereinigung zu grössern Komplexen einen Durchmesser erlangt haben, bei welchem sie der Gravitationskraft folgen können. Ist durch gegenseitigen Ladungsaustausch die beiderseitige Ladung gerade neutralisiert worden, so genügt es, wenn der Radius der schwebenden Teilchen eben das kritische Mass überschreitet, sind die Komplexe aber noch geladen, so wird die Gravitationskraft erst grössern Teilchen gegenüber in ihr Recht treten. Das abgeschiedene Gel wird aber immer in der Lösung, aus der es gefällt wurde, unlöslich bleiben. Bringt man es aber in eine andere Lösung, so kann es gegen diese wieder eine grössere oder kleinere Potentialdifferenz annehmen. War bei der Ausflockung die Fällungsgrenze eben überschritten worden, so wird nun schon eine kleine Ladung genügen, das Gel wieder zu verteilen und in ein Kolloid rückzuwandeln, dessen Teilchen in der Regel aber noch immer grösser sein werden, wie die des ursprünglichen Kolloids und auch wohl meist eine geringere Ladung tragen werden, weil sie aus der Vereinigung zweier Kolloide, resp. mehrerer Kolloidteilchen durch die Wirkung eines Ions hervorgegangen sind, und weil diese Vereinigung wohl nur in den seltensten Fällen ganz rückgängig gemacht werden kann, aber das Gel wird wieder in Lösung gehen gegen Elektrolytzusätze usw., jedoch empfindlicher sein wie das ursprüngliche Kolloid.

Es könnte also höchstens behauptet werden, dass das Kolloid auf einer Seite einen grössern osmotischen Druck ausübt, wie auf der andern, aber dies wäre immerhin etwas fremd und auffallend.

Was die zweite Vermutung von Neisser und Friedemann betrifft, dass die Gelatine als amphoteres Kolloid durch Salze einsinnig geladen würde, durch diese Salzwirkung erst entgegengesetzte Ladung zum Mastix erlange und nun erst auf dieses einwirken könne, so ist sie als unrichtig zurückzuweisen, vielmehr ist die Gelatine von Haus aus elektropositiv und behält diese Ladung bei Gegenwart von $NaCl$ usw. unverändert bei (hingegen übt sie die fällungsbefördernde Wirkung auf Mastix in alkalischer Lösung nicht aus). Der Grund für die Fällungsbegünstigung ist, wie wir weiter ausführen werden, darin zu sehen, dass die Gelatine wohl mit dem entgegengesetzt geladenen Mastix zusammentritt, aber zu geladenen Teilchen und unterhalb der kritischen Fällungsgrösse. Erst bei Gegenwart fremder Ionen, die ihre sammelnde und entladende Wirkung ausüben, wird eine Fällung vermittelt. Da die Teilchen grösser, dabei schwächer geladen sind, wie Mastix ist, sinkt aber die Fällungsgrenze (vgl. S. 133f.).

So sahen wir Seite 151, dass elektronegative Kieselsäure momentan durch $BaCl_2$ ausgefällt wird, dass aber das Kieselsäure-Ba-Gel durch Salzsäure wieder „gelöst" werden kann. In der Tat erlangt Kieselsäure durch diese Behandlung eine positive Ladung, kann also aus dem Verbande mit $Ba^{\cdot\cdot}$ durch HCl herausgerissen werden. Ähnliche Ergebnisse förderten die Versuche mit kolloidalem Eisenoxydhydrat und Sb_2S_3, resp. As_2S_3 (Seite 148 f.) mit Bismarckbraun, Eosin und Methylorange (Seite 152 f.) u. s. f.

Auch in der reversiblen Eiweissfällung ist dieselbe Erscheinung zu sehen, auch hier scheidet sich ein Gel ab, das gegen die Lösung keine Potentialdifferenz hat, eine solche aber wieder erlangt, sobald man die Lösung verdünnt, ansäuert oder alkalisch macht[1]). Die Versuche von Hardy (loc. cit.) bieten hierfür das beste Beispiel: ausgefälltes, koaguliertes Eiweiss war nur dann beständig in Suspension zu erhalten, wenn man ihm durch Säure- oder Alkalizusatz eine ausgesprochene Ladung wieder erteilt hatte, während es sich sonst nicht wieder aufschwemmen liess. (Der Fehlschluss, den Hardy daraus zog, lag aber in der Identifizierung der Stabilität dieses Gels mit der des ursprünglichen Kolloids. Doch haben wir Seite 134 gesehen, dass SiO_2 selbst erst dann gegen Elektrolyte empfindlich wird, wenn es eine deutliche Ladung trägt, dass sie also gerade im isoelektrischen Punkte besonders stabil ist, und nicht anders steht es um die Eiweissstoffe und die andern kolloidalen Substanzen. Besitzen ihre Teilchen nämlich eine kleinere als die Grösse, welche wir die kritische genannt haben, so sind sie gegen Elektrolytzusätze nur empfindlich, wenn sie eine Ladung tragen; ist dieselbe ausserordentlich klein oder gar Null, so bleiben alle Elektrolyte, die nicht etwa die Fähigkeit besitzen, den schwebenden Teilchen eine Ladung zu erteilen, unwirksam und koagulieren nicht. Im Koagulum haben aber die Teilchen eine Grösse, welche die kritische übertrifft, und diese Teilchen können nur dann schwebend erhalten werden, wenn sie geladen sind (oder wenn man durch äussere Einwirkungen ihre Grösse wieder herabsetzt)[2]).

---

[1]) Diese Erscheinung hat bei einigen Stoffen, deren Gele gegen diese verdünnte Lösungen eine Potentialdifferenz erlangen, geradezu die Grundlage einer Darstellungsmethode kolloidaler Lösungen gebildet: das Gel wird scharf abgesaugt und in Wasser wieder in Lösung gebracht.

[2]) Kolloidale Lösungen, in denen die suspendierten Teilchen recht gross sind, könnten durch konzentrierte Lösungen (auch von Nichtelektrolyten) etwa noch dadurch gefällt werden, dass sie das Wasser, welches die Teilchen in ihren Zwischen-

Nichts anderes liegt im Falle der Agglutininbakterien vor: zwei kolloidartige Stoffe haben unter Vermittlung eines Elektrolyten ein Gel gebildet; dieses Koagulum erlangt nach der Trennung von der Lösung wieder eine Potentialdifferenz gegen destilliertes Wasser (denn sie wandern wieder im elektrischen Stromgefälle), die eine Aufschwemmung wieder ermöglicht. Die Teilchen dieser Suspension sind etwa von derselben Grösse wie die ursprünglichen, ihre Ladung ist aber abgestumpft worden; sie werden also (da sie verhältnismässig grosse Teilchen vorstellen) schon durch kleinere Elektrolytmengen ausgefällt, wie denn auch Suspensionen eine geringere Fällungsgrenze besitzen, als echte Kolloide. Dass die Agglutininbakterien noch besonders leicht zwischen den Elektroden ausfallen, zeigt aber nur an, dass sie in sauerer Lösung anders geladen sind, wie in alkalischer Lösung, und dass sie überhaupt sehr leicht ausgefällt werden. Die Abhängigkeit der Ladung der Agglutininbakterien von der Zusammensetzung, bzw. der Konzentration der Lösung, die daraus hervorgeht, dass das Koagulum in destilliertem Wasser sich wieder lädt und nur gegen die Lösung, aus der es abgeschieden wurde, isoelektrisch ist, lässt aber auch voraussehen, dass die Zusammensetzung des Koagulums von der Konzentration der Lösung abhängen muss — eine Tatsache, die für den Prozess der Agglutination von grosser Wichtigkeit ist —, wie denn überhaupt die Zusammensetzung eines Gels, das aus der Vereinigung von Kolloiden hervorgeht, deren Ladungen von der Natur der Lösung stark beeinflusst wird, immer mit der Zusammensetzung der Lösung variieren muss[1]).

Wird ein Kolloid durch mehrwertige Ionen koaguliert, so sind die Teilchen im Koagulum entsprechend grösser, als wenn die Fällung durch ein einwertiges Ion herbeigeführt wird. Es wird also schwerer sein, das Gel wieder in „Lösung" zu bringen. Hatte dort eine Verdünnung schon genügt, so wird hier vielleicht die Wirkung von Agenzien zu Hilfe genommen werden müssen, die den Teilchen im Koagulum eine andere, grössere Ladung erteilen, als es durch blosse Verdünnung erzielt werden kann, und so gelangt man von der reversibeln Eiweissfällung durch einwertige Kationen zur irreversibeln der mehrwertigen

---

räumen enthalten, infolge des osmotischen Druckes an die Lösung abgeben, dabei einschrumpfen und möglicherweise mit der Änderung des Verhältnisses der Dichte zur Raumerfüllung, die sie erfahren, die Fällungsgrenze überschreiten.

[1]) Diese Eigenschaft ist natürlich nicht den Eiweissstoffen allein eigentümlich; so konnte ich schon in der ersten Abhandlung zeigen, dass die Titeränderung bei der Fällung koll. *Pt*, also auch die Menge mitgerissenen *Ba*, von seiner jeweiligen Ladung abhängt.

Metallionen, die aber durch starke Säuren noch rückgängig gemacht werden kann.

Alle Elektrolyte, welche aber eine Lösung des Koagulums in derselben Flüssigkeit begünstigen, welche also dem Koagulum oder dem Kolloide den Ladungssinn der fällenden Ionen zu erteilen streben, müssen naturgemäss die Fällung des Kolloids hemmen, und so treten neben fällenden auch schützende, fällungshemmende Ionen auf.

Bedenkt man, wie schnell die Dissociation schwacher amphoterer Elektrolyte durch die geringfügigsten Mengen anwesender Ionen, vornehmlich $H^{\cdot}$ und OH', beeinflusst wird, dass auch Neutralsalze eine Wirkung auf sie üben, z. B. $CaCl_2$, dass alle amphoteren Elektrolyte einander gegenseitig beeinflussen und beim blossen Zusammenbringen ihre Ladung ändern, zieht man endlich in Rücksicht, dass Lösungen unechter Kolloide sogut wie niemals elektrolytfrei sind, so ist es leicht, sich ein Bild der Mannigfaltigkeit und der Spezifizität der Wirkungen zu entwickeln, die Kolloide und kolloidartige Körper in der Natur aufeinander üben. Dazu tritt noch die Reversibilität der Fällung und die mannigfachen Schutzwirkungen unechter Kolloide, endlich die Rolle, welche die Temperatur spielt, sobald die $H^{\cdot}$ und OH'-Dissociation verschiedene Temperaturkoeffizienten aufweist.

Dass die Schutzwirkung, die z. B. Gelatine auf Suspensionen, wie Mastix, oder auf echte Kolloide ausübt, nicht von ihrem Ladungssinne allein abhängt, hatten wir in mehrern Fällen wahrnehmen können (Seite 145 ff.). Gelatine schützt eine Mastixemulsion sowohl vor der Fällung durch Säure, wie durch Alkali, im ersten Falle ist sie elektropositiv, im zweiten aber elektronegativ, hat also dieselbe Ladung wie Mastix. Sie schützt ebenfalls kolloidale Metalle vor der Fällung, gleichgültig, ob sie gleiche oder entgegengesetzte Ladung trägt, wenn auch die Schutzwirkung im erstern Falle eine energischere ist. Im Überschusse zugefügt, erteilt sie kolloidalem Schwefelarsen, Schwefelantimon ihren Ladungssinn und scheint sich also mit ihm zu Komplexen vereint zu haben, in denen sie vorherrscht. Man wäre hiernach vielleicht veranlasst, ihre Schutzwirkung auf eine Umhüllung der As_2S_3-, Sb_2S_3-Partikeln zurückzuführen, wie es Neisser und Friedemann (loc. cit.) tun. Die Wanderungsversuche, die ich mit kolloidalen Metallen angestellt habe, hatten mich seinerzeit auch zu dieser Ansicht geführt. Tritt nämlich das kolloidale Metall, infolge der Stromeinwirkung über die Grenze, die es auf der einen Seite mit der darüberstehenden Lösung gebildet, und gelangt also in die reine Elektrolytlösung, so fällt es trotzdem dort nicht aus, es muss also schützende Gelatine mit ihm gegangen sein. Die Beobach-

tung, die ich seitdem gemacht habe, dass Gelatine auch schützt, wenn sie die gleichnamige Ladung trägt, hat mich aber veranlasst, diese Ansicht etwas einzuschränken; denn es ist kaum anzunehmen, dass die Gelatine Teilchen umhüllen könnte, von denen sie elektrostatisch abgestossen werden muss.

Mitwandern wird sie aber doch, denn sie trägt gleichsinnige Ladung, ihre blosse Anwesenheit, nicht erst ihre Umhüllung muss hier also schützend wirken. Hat nun die Gelatine aber gleichen Ladungssinn, so muss sie sich mit dem geschützten Kolloid in die fällenden Ionen teilen, die nun für beide Kolloide dieselben sein werden. Da sie aber von diesen entsprechend ihrer viel höhern Fällungsgrenze eine viel grössere Menge in Anspruch nimmt, ist es, als ob durch ihre Gegenwart der Schwellenwert erheblich gesteigert worden wäre, indem sie die fällenden Ionen gleichsam lähmt oder latent macht. Dabei kann es natürlich vorkommen, dass die sammelnde Wirkung der Ionen Gelatineteilchen mit Metallkolloidpartikeln zusammenführt und in einem geladenen Komplexe vereint. Erklärt dies die Fähigkeit der Ionen, auch bei Gegenwart von Gelatine an die Metallpartikeln zu dringen und ihre Ladung zu bestimmen, so geht auch hervor, dass die Stabilität des Metallsols nun eine erheblich grössere sein muss, weil auch verhältnismässig grosse Partikeln schwebend erhalten werden können, sobald ihre Ladung genügend gross ist, und weil die Koagulation so kleiner Teilchen, wie die der Gelatine, besonders schwer erfolgt. Dass sich gleichgeladene Kolloide kaum umhüllen, scheint mir auch aus der Klärung, die Mastix durch den Zusatz von kolloidalem Schwefelantimon erfährt, und die ähnlichen Fälle hervorzugehen. Hier scheint vielmehr eine feinere Verteilung durch den gleichsinnigen Zusatz erzielt worden zu sein. Entgegengesetzt geladene Kolloide werden aber wohl zusammentreten, aus ihrer Vereinigung entstehen grössere Komplexe, welche die Ladung des vorherrschenden Kolloids tragen oder im Grenzfalle ungeladen sind. Ihre Stabilität wird von ihrer Ladung und ihrer Grösse abhängen, am beständigsten gegen Elektrolyte werden kleine Teilchen mit sehr kleiner Ladung sein, weil dann die Zahl der zu sammelnden Teile zur Erlangung der kritischen Grösse besonders gross ist.

Bestimmen diese Momente die schützende Kraft entgegengesetzt geladener Kolloide, so wird die Schutzwirkung, welche gleichsinnige Gelatine ausübt, vollständig sein, sobald sie praktisch alle zur Fällung verfügbaren Ionen (die nur einen kleinen Teil aller vorhandenen Ionen bilden) für sich in Anspruch nimmt.

Natürlich bleibt die Fähigkeit, schützende Wirkungen auszuüben,

nicht auf Gelatine allein beschränkt, sondern ist allen unechten Kolloiden gemein und sogar Körper wie Methylorange usw. wissen noch eine solche, wenn auch in viel minderm Grade auszuüben, wie wir es Seite 151 bemerken konnten[1]). Die Abhängigkeit der schützenden Kraft von der Vorgeschichte der Gelatine usw. erklärt sich aber leicht, wenn man in Rücksicht zieht, welchen Einfluss sie auf die Verteilung derselben auf die Bildung grösserer Teilchen usw. hat (vgl. S. 145, 146).

Die fällungbeschleunigende Wirkung der Gelatine tritt entgegengesetzt geladenen Teilchen gegenüber nur dann deutlich zutage, wenn es sich um gröbere Verteilung der Materie handelt, oder wenn grössere Mengen Elektrolyt anwesend sind, die selbst aber nicht zur Fällung ausreichen. Auf kolloidale As_2S_3- oder Sb_2S_3-Lösungen kann Gelatine allein nicht fällend wirken, offenbar sind also die resultierenden Teilchen noch zu klein, aber sie sind grösser wie die des reinen Kolloids; das gibt sich in der Trübung in der Herabsetzung der Fällungsgrenze usw. zu erkennen. Endlich hatten wir gesehen, dass die Reihenfolge des Zusatzes von Wichtigkeit ist, indem die Schutzwirkung verschwindet, wenn einem Kolloide Elektrolyt und entgegengesetzt geladene Gelatine gleichzeitig zugesetzt wird, eine Erscheinung, die in der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Gelatine begründet ist. Es treten die entgegengesetzt geladenen Kolloide zusammen und werden durch Vermittlung des Elektrolyten gefällt, ehe die Gelatine sich in der Lösung verteilen und das andere Kolloid schützen kann.

Eine Eigentümlichkeit verdient noch hervorgehoben zu werden, welche bei Färbeprozessen möglicherweise von grosser Bedeutung sein kann; es ist dies die Erscheinung, dass die Leichtigkeit der Fällung ja die Fällungsgrenze selbst von dem Verhältnis der Oberfläche zu dem Volumen der kolloidalen Lösung abhängt (einer der schönen Versuche, die Neisser und Friedemann in ihrer ersten Mitteilung beschreiben), in dem Sinne zwar, dass die Fällung um so leichter erfolgt, je grösser die freie Oberfläche ist. Ihre Erklärung dürfte diese Erscheinung in der Wirkung von Oberflächenkräften finden. So hat neuerdings W. Ramsden[2]) gezeigt, dass Suspensionen, Emulsionen usw. durch rein mechanische Wirkungen, wie durch Schütteln (Gasblasen) ausgefällt werden können, dass sich an der freien Oberfläche von Proteïnlösungen zähe Oberflächenhäutchen bilden, die abgezogen werden können und sich nachbilden, und dass dies geschieht, so oft der gelöste Stoff die Ober-

[1]) Vgl. hierzu Zsigmondy, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 697 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **47**, 336 (1904).

flächenspannung vermindert. Das System strebt aber nach kleinster Oberflächenenergie, und so wird die Konzentration in der Oberflächenschicht grösser sein, wie in dem Reste der Lösung. Diese Ansicht lässt sich gut mit denen vereinen, die Zawidzki[1]) auf Grund von Versuchen mit Saponinschaum angestellt hat, und bei denen er fand, dass die Schaumblasen Saponin in grösserer Konzentration enthalten, wie der Rest der Lösung. Überdies hat man es hier mit einem Falle zu tun, in welchem die Oberflächenkräfte diskret verteilte Partikeln an der Oberfläche zusammenführen können, während sie im Innern der Flüssigkeit dazu nicht befähigt sind.

Folgt man dieser Überlegung, so kommt man zu dem Schlusse, dass die Fällungsgrenze, die ja bekanntlich mit der Konzentrationszunahme der Lösung herabgesetzt wird, immer dann mit der Ausbreitung der Lösung abnehmen wird, wenn der „gelöste" Stoff die Oberflächenspannung vermindert. Die Herabsetzung der Fällungsgrenze wäre demnach einer Anreicherung der Oberflächenschichten an Kolloid, also einer Konzentrationszunahme zu verdanken. Hatten wir gesehen, dass eine ganze Reihe von Farbstoffen kolloidähnliche Eigenschaften haben, und hat auch die zu färbende Faser in der Regel kolloidartigen Typus, so kann die an derselben dargebotene so grosse Fläche von massgebender Bedeutung für den Färbungsvorgang sein. Dass die Kenntnis der Kolloide auch einiges Licht auf die vielumstrittene Frage nach dem Prinzip des Färbeprozesses zu werfen berufen sein mag, geht aus einer Abhandlung von W. Biltz[2]) schon hervor; vielleicht ist es hier am Platze, noch vorübergehend darauf hinzuweisen, dass die Stoffe die vornehmlich als Beizen verwendet werden, solche sind, die bei der nachfolgenden Behandlung der Faser in Kolloide übergehen (Tonerdebeizen, Eisenbeizen, Antimonbeizen, Gerbsäurebeizen), und dass sie dazu berufen sind, Farbstoffe zu binden, mit welchen sie bei gleicher Behandlung in wässeriger Lösung Gele bilden. Kolloide färben meist die Faser direkt, sind aber nicht lichtecht, noch reibecht (Biltz), Gele scheinen aber bessere Eigenschaften zu besitzen.

Die ununterbrochene Reihe, die von mechanischen Suspensionen zu echten Kolloiden endlich zu unechten Kolloiden führt, wird aber hier nicht abgebrochen, es reihen sich einerseits Zwischenstufen an, die von unechten Kolloiden zu den Elektrolyten führen, anderseits gehen unechte Kolloide mit abnehmender Ladung (und eventuell auch

---

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 612 (1903).

[2]) Nach. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1904, Heft 1.

abnehmender Grösse, doch ist dieser Umstand nur von nebensächlicher Bedeutung) in Lösungen von Nichtelektrolyten über. Nun gibt es aber kaum wirkliche Nichtelektrolyte, und es wäre demnach zu erwarten, dass die Ionen dieselbe Wirkung, die sie auf unechte Kolloide ausüben, auch Nichtelektrolyten gegenüber, wenngleich in viel schwächerm Grade bewahren. Und es scheint mir, als bestehe möglicherweise auch eine solche Wirkung auf Nichtelektrolyte, und als sei die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, die Rothmund[1]) zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gewählt hat, vielleicht damit in Zusammenhang zu bringen. Nach der Grösse ihrer Löslichkeitsbeeinflussung ordnen sich die Anionen bei Rothmund in die Reihe:

Löslichkeitserniedrigung von Phenylthiocarbamid durch:

Sulfat > Carbonat > Acetat > Nitrat,

es ist dieselbe, die wir Seite 154 für die Eiweissfällung vorfanden, die Kationen ordnen sich allerdings anders ein wie dort, doch ist der Unterschied der Wirkung der Anionen weitaus grösser, wie der der Kationen, die Anionen dürften daher in erster Linie die Grösse der Beeinflussung hier bestimmen.

Mit der Abnahme der Teilchengrösse bildet sich auch allmählich die Fähigkeit zur Kristallbildung aus. Auch hier scheint aber der Übergang ein allmählicher zu sein, denn auch die Gele unechter Kolloide weisen eine bestimmte Struktur auf, bilden netzartige oder wabenförmige Gebilde von bestimmter Orientierung[2]).

Ist es, so weit ich es beurteilen kann, mit der Molekulartheorie der Kristallbildung (Frankenheim, Bravais, Sohncke) aus Kristallgittern wohl zu vereinen, dass die Kristallbildung ausbleibt, wenn die Abstände im Moleküle denen der der Kristallzentren vergleichbar werden, spielen vielleicht die Verunreinigungen durch Mitreissen in den Niederschlag dabei eine entscheidende Rolle, so haben die ausserordentlich interessanten Entdeckungen des Amerikaners Loeb[3]) über die parthenogenetische Entwicklung mancher Eier durch Ionenwirkung, die derjenigen auf Kolloide analog zu sein scheint, die Möglichkeit eröffnet, die Furchung der Eier mit der Strukturveränderung von Kolloiden bis zu gewissem Grade in Beziehung zu setzen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900). — Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 675 (1901). — R. u. Wilsmore, Diese Zeitschr. **40**, 611 (1902).

[2]) Bütschli, Über den Bau quellbarer Körper (1896).

[3]) Pflügers Archiv **87**, 594 (1901). — Americ. Journ. of physiol. **6**, 411 (1902); **3**, (1899/1900); **4**, (1900/1901).

Für die Kolloidumsetzungen im lebenden Organismus, auf die erfahrungsgemäss die Elektrolytkonzentration, die Temperatur eine massgebende Rolle spielen, wird es aber von grosser Wichtigkeit sein, die elektrischen Eigenschaften der Kolloide, welche ihr Verhalten in so weitgehendem Masse bestimmen, genau kennen zu lernen, den Einfluss, welchen verschiedene Elektrolyte und in verschiedener Konzentration darauf ausüben, zu untersuchen, die gegenseitige Beeinflussung der Kolloide und die Temperaturfunktion einer Prüfung zu unterziehen, denn dies sind die Daten, welche eine systematische Ordnung des Materials ermöglichen.

Wien, II. Chem. Universitäts-Institut, Juni 1904.

Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen.

Dritte Mitteilung.

Von

Jean Billitzer.

(Mit 9 Figuren im Text.)

Zur Zeit, da Helmholtz seine Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen im Anschlusse an die der elektrischen Doppelschicht entwickelte, war das Beobachtungsmaterial noch sehr unvollständig, und es ist mit ein Verdienst dieser Theorie gewesen, das besondere Interesse der wissenschaftlichen Welt auf die Erforschung des Gebietes der Elektrokapillarität gelenkt zu haben. Nun eine Initiative gegeben war, kamen viele Untersuchungen in Gang, die unsere Kenntnisse vermehrten. Im Masse, als diese Kenntnisse zunahmen, wuchsen aber auch die Anforderungen, die an die Theorie gestellt werden mussten, und hatte sie die wenigen, ursprünglich bekannten Erscheinungen zu erklären vermocht, so wurde man jetzt mit solchen vertraut, die sich nicht mehr mit ihr vereinen liessen. Durch neue Theorien (Planck, Warburg)[1] und durch neue Versuche suchte man diesem Übelstande abzuhelfen und der Ursache der Widersprüche auf den Grund zu kommen. Gelang es aber keiner der Theorien, alle Erscheinungen ungezwungen darzustellen, so ist durch die Experimentaluntersuchungen der letzten Jahre die Zahl der Widersprüche und der offenen Fragen, man kann wohl sagen, im selben Masse gestiegen, als unsere Kenntnis der Erscheinungen zugenommen hat.

War es schon kaum mit der Helmholtzschen Theorie zu vereinen gewesen, dass der Punkt, in welchem kathodisch polarisiertes Quecksilber die maximale Oberflächenspannung erreicht, nicht in allen Lösungen beim selben Potentiale erreicht wird, sondern dass er ganz nennenswerte Verschiebungen erleidet[2]), so zeigten genaue Beobachtungen

---

[1]) Wied. Ann. **44**, 385 (1891). — ib. **38**, 321 (1889); **41**, 1 (1890). — cf. Nernst, Referat über Berührungselektrizität, Beiblätter zu Wied. Ann. 1896 Nr. 8 und Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 29 (1897). — Diese Zeitschr. **25**, 265 (1898).

[2]) Während der Drucklegung dieser Abhandlung erschien eine bemerkenswerte Studie von F. Krüger (Göttinger Nachr.), in welcher es versucht wird, diese Erscheinung mit der Helmholtzschen Theorie in Einklang zu bringen.

der Konzentrationsänderungen, welche die Umgebung einer Tropfelektrode erfährt, an, dass das Quecksilber schon auf dem aufsteigenden Aste der Elektrokapillarkurve in Lösung geht, dass es also schon hier und nicht erst jenseits des Maximums den negativen Belag der Doppelschicht trägt[1]).

Zum selben Schlusse führten Versuche, welche die elektrischen Erscheinungen zum Ausgangspunkte nahmen, die sich beim Dehnen von Quecksilberoberflächen zu erkennen geben[2]), zum selben Schlusse führten endlich alle Bestimmungen absoluter Potentialdifferenzen, welche nicht nach der kapillarelektrischen Methode ausgeführt wurden, sondern auf Grund der Beobachtung von Strömen, welche fallende Metallpartikeln in Lösungen ihrer Salze erzeugen, der Überführung kolloidaler Metalle in entsprechenden Lösungen, der Ablenkung feiner Metalldrähte vorgenommen wurden[3]) oder die auf der Bestimmung von Konzentrationsänderungen der Umgebung einer Tropfelektrode[4]) oder der Titeränderung bei der Fällung kolloidaler Metalle[5]) gegründet waren. Alle diese Methoden liefern ein übereinstimmendes Resultat und deuten darauf hin, dass die Doppelschicht bei einem Potentiale verschwindet, das um rund dreiviertel Volt (nach der Sauerstoffseite) von dem Punkte abweicht, in welchem kathodisch polarisiertes Quecksilber die maximale Oberflächenspannung in Schwefelsäure erreicht.

Haben wir nach alledem Grund genug anzunehmen, dass die Beobachtung der Änderung, welche die Kapillarkonstante des Quecksilbers bei seiner Polarisation erfährt, keine Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen durchzuführen gestattet, und ist es kaum zu vermuten, dass die Doppelschicht im Maximum der Elektrokapillarkurve verschwindet, so drängt sich uns die Frage auf, welche Bedeutung diesem ausgezeichneten Punkte dann zuzuschreiben sei, und wie es möglich sei, sich zu erklären, dass die Kapillarkonstante des Quecksilbers kein Maximum in dem Punkte aufweist, wo die Doppelschicht, verschwindet. Denn die Überlegung Helmholtzs, welche seiner Theorie zugrunde liegt, fordert, dass die Tendenz der Doppelschicht die Oberfläche zu dehnen, somit der natürlichen Oberflächenspannung entgegenzuwirken, lediglich mit der Doppelschicht verschwindet, und sie ist unanfechtbar, solange wir den Begriff der Doppelschicht überhaupt aufrechthalten. Sie fordert aber das Erreichen eines Maximums mit dem Verschwinden der Doppelschicht nur unter der Voraussetzung, dass die Kapillarkonstante lediglich

[1]) cf. I. Mitteilung: Diese Zeitschr. 48, 513 (1904).
[2]) II. Mitteilung: ib. 48, 549 (1904).
[3]) Billitzer, Drudes Ann. 11, 902 (1903).
[4]) Loc. cit. [5]) Diese Zeitschr. 45, 327 (1903).

lich diese eine Funktion der Potentialdifferenz sei. Sollte es sich zeigen, dass die Kapillarkonstante des Quecksilbers ausser von der Dichte der Doppelschicht noch in anderer Weise eine Funktion (etwa eine lineare) der Potentialdifferenz wäre, so liessen sich Theorie und Erfahrung vereinen, denn dann würde das Maximum nicht mehr im Orte eintreten, wo die Doppelschicht verschwindet, sondern an einer andern Stelle.

Der Versuch, eine solche Funktion aufzustellen, ihre Prüfung und Diskussion bildet den Inhalt der folgenden Zeilen.

I.

Die Experimentaluntersuchungen von Scott und Krüger[1]) haben gelehrt, dass die Polarisationskapazität des Quecksilbers in hohem Grade von der Potentialdifferenz abhängig ist. So hat beispielsweise Hg in $H_2SO_4 + HgSO_4$ eine Polarisationskapazität, die schon durch eine kathodische Polarisation durch ca. 0,4 Volt auf den 250. Teil fällt, um bei weiterer Polarisation noch abzunehmen und ein Minimum zu durchlaufen, das nach Scott (loc. cit.) in Schwefelsäure und in Salzsäure zugleich mit der maximalen Oberflächenspannung erreicht wird, in Komplexsalzlösungen aber an etwas anderer Stelle liegt.

Infolge dieser Veränderlichkeit der Polarisationskapazität ist also die Differentialgleichung, welche das Ergebnis der Lippmannschen Versuche ausdrückt:

$$\frac{d\gamma}{de} = -\varepsilon = -c_e \tag{1}$$

(γ = Oberflächenspannung, e = absolute Potentialdifferenz, ε = Flächendichte, c = Polarisationskapazität) nicht integrabel. Bis zu gewisser Annäherung kann die Integration aber durchgeführt werden, wenn man sie zwischen kleinen Intervallen vornimmt, die Kapazität in diesem Intervalle als konstant ansieht und den Mittelwert, den sie in diesem Intervalle annimmt, in die Integralgleichung:

$$\gamma = \text{konst.} - \frac{c_e}{2} e^2 \tag{2}$$

einführt.

Unter Zugrundelegung der Polarisationskapazitäten, die Scott mitteilt, habe ich zur Prüfung der Gleichung in Fig. 1 die Elektrokapillarkurve konstruiert, die sich nach dieser Gleichung unter der Annahme berechnet, dass die Doppelschicht im Maximum verschwindet, und habe zum Vergleiche die Lippmannsche Kurve in das Diagramm aufgenommen. Es besteht, wie man sieht, nicht nur keine Übereinstimmung

[1]) Scott, Wied. Ann. **67**, 388 (1899). — F. Krüger, Diese Zeitschr. **45**, 1 (1903).

(selbst nicht in dem Gebiete, in welchem C fraglos konstant gesetzt werden kann), sondern nicht einmal eine Ähnlichkeit beider Kurven.

Zu einem ganz andern Resultate wird man aber geführt, wenn man die nach Seite 168 begründete Annahme macht, dass die Doppelschicht bei $-0{,}4$ Volt ($H_2|H_2SO_4$, ln. $= 0$) verschwindet und ein Glied in Gleichung (2) einführt, welches e in der ersten Potenz enthält. Dass die Gleichung auf diese Weise zu vervollständigen ist, wird aber durch folgende Überlegungen nahe gelegt.

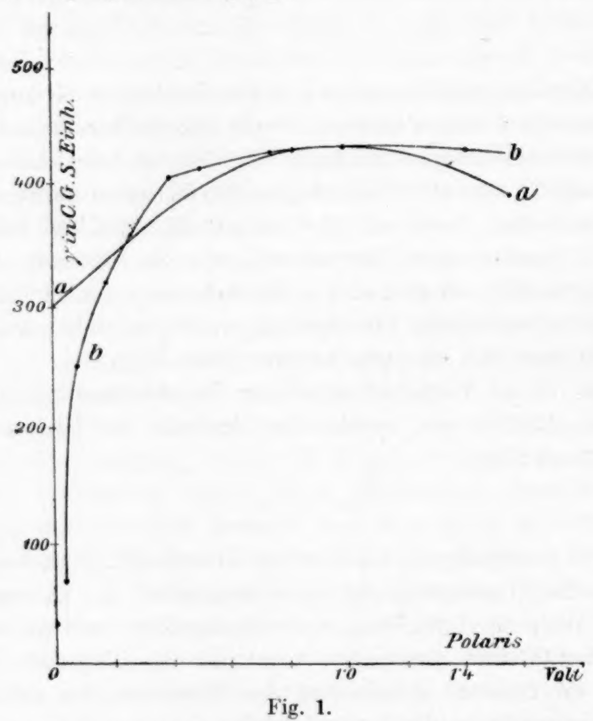


Fig. 1.
a Lippmannsche Kurve. *b* Berechnete Kurve (mit Hilfe der von Scott mitgeteilten Kapazitäten, siehe S. 179).

Eine bekannte thermodynamische Ableitung lehrt, dass der Dampfdruck einer Flüssigkeit wächst, wenn sie einem Drucke ausgesetzt wird, der allein auf der Flüssigkeitsoberfläche lastet. Und zwar ist die Tensionszunahme dp mit der Drucksteigerung dP durch eine Gleichung:

$$dp = \frac{\varphi}{v} dP \tag{3}$$

verbunden, in der φ, bzw. v die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf ausdrücken.

Ebenso wie nun der Dampfdruck metallischen Quecksilbers zunimmt, wenn seine Oberfläche allein einem Druck ausgesetzt wird, muss der Dampfdruck, mithin auch die Lösungstension des Quecksilbers wachsen, wenn seine Oberflächenspannung zunimmt, genau als wirke ein äusserer Druck auf seine Oberfläche allein — ein Fall, der bekanntlich von Des Coudres[1]) realisiert worden ist, und der prinzipiell von der Wirkung einer vergrösserten Oberflächenspannung kaum verschieden ist (messen wir doch die Oberflächenspannung durch den Druck, dem sie das Gleichgewicht hält)[2]). Für diesen Fall geht Gleichung (3) in:

$$dp = \frac{o}{v} d\gamma \tag{4}$$

über. Die Äquivalenz beider Energieäusserungen lässt dies unmittelbar erkennen, ausserdem lässt sich (4) auch durch verschiedene Kreisprozesse ableiten.

Hätten wir beispielsweise zwei Gefässe, die durch eine Kapillare verbunden werden können, und deren eines einen Quecksilbertropfen enthält, während im zweiten eine U-förmige Quecksilberelektrode untergebracht ist, die durch eine Membran derart abgeschlossen ist, dass das metallische Quecksilber in ihr einem Drucke unterworfen werden kann, so wollen wir folgenden Kreisprozess ausführen:

Durch einen semipermeabeln Stempel, der für Quecksilbersalz durchlässig ist, bringen wir in das erste Gefäss einen Nichtelektrolyten, der die Ionenkonzentration der Lösung unbeeinflusst lässt, die Oberflächenspannung des Quecksilbertropfens aber beeinflusst. (Solche Nichtelektrolyte sind bekannt; da wir auf Grund auswählender Löslichkeit den Nichtelektrolyten vom gelösten Quecksilbersalz trennen können, hat auch die Annahme der halbdurchlässigen Membran nichts Unzulässiges an sich). Durch die mit dem Einführen des Nichtelektrolyten verbundene Änderung der Oberflächenspannung muss nun das Quecksilber eine vermehrte Lösungstension erlangt haben (die dadurch erzeugte Potentialdifferenz soll übrigens nur einem Differentiale gleichkommen). Verbinden wir nun den Quecksilbertropfen mit der Elektrode des zweiten Gefässes, in welchem das Quecksilber mit einer gleichen, aber an Nichtelektrolyten freien Lösung in Berührung steht, so wird ein Strom fliessen, der Quecksilber überführt. War γ die ursprüngliche Oberflächenspan-

---

[1]) Wied. Ann. **46**, 292 (1892).

[2]) Die Übertragung vom Dampfdruck auf die Lösungstension entspricht der Schlussweise, die Nernst bei der Molekularbestimmung aus der Löslichkeitserniedrigung (Diese Zeitschr. **8**, 16) anwendet, indem er vom Dampfdrucke auf die Lösungstendenz schliesst.

nung des Tropfens, ist $\gamma + d\gamma$ seine gegenwärtige Kapillarkonstante, so leistet die Oberflächenspannung die Arbeit: $(\gamma + d\gamma)o$, wenn sich die Oberfläche um o verkleinert. (Die Kapillare soll das Übertreten von Nichtelektrolyten in das zweite Gefäss verhindern, sie kann ebensowohl durch eine halbdurchlässige Membran ersetzt werden.) Bei dieser Überführung des Quecksilbers soll sich die Oberfläche, die das Quecksilber in der U-förmigen Elektrode dem Elektrolyten bietet, nicht ändern; wir haben hier also keine Oberflächenarbeit zu leisten, müssen aber einen Druck überwinden. Wir entfernen nun wieder den Nichtelektrolyten aus dem ersten Gefässe mit Hilfe des halbdurchlässigen Stempels, setzen das Quecksilber in der U-Röhre unter Druck (war derselbe ursprünglich P, so sei er jetzt $P + dP$), bis es gegen den Tropfen eine Potentialdifferenz annimmt, die der frühern entspricht, führen auf elektrischem Wege dem Tropfen dieselbe Quecksilbermenge wieder zu und haben, wenn derselbe die ursprüngliche Grösse wieder annimmt, und wenn der Druck wieder aufgehoben wird, den Anfangszustand wieder erreicht. Die osmotischen Arbeiten fallen heraus, und es wird die Summe der Arbeiten:

$$-(\gamma + d\gamma)o + KP\varphi + \gamma o - K(P + dP)\varphi = 0$$

$$o d\gamma = K\varphi dP \text{ und nach (3)}$$

$$o d\gamma = K v dp.$$

Benutzen wir die Nernstsche Gleichung, so erhalten wir allgemein:

$$d\gamma = -ART\frac{dp}{p} = -ARTd \ln p = -Ade \qquad (5)$$

(das Minuszeichen rührt davon her, dass wir eine Potentialdifferenz als — bezeichnen wollen, wenn der negative Teil der Doppelschicht in das Metall fällt). Die Ableitung setzt voraus, dass die Konzentration konstant gehalten wird; eine solche Annahme ist aber unbedenklich, weil die Änderung, die durch die Zunahme der Oberflächenspannung bedingt wird, in jedem Falle zu vernachlässigen ist. Neben der Einhaltung einer konstanten Temperatur ist eine Bedingung für die Konstanz der Grösse A darin zu erblicken, dass die Oberflächenänderung jederzeit der Volumenverringerung proportional ist, also dass die geometrische Anordnung immer unverändert bleibt. In den Fällen, die wir der Betrachtung unterziehen wollen (so in erster Linie die Lippmannsche Anordnung, bei welcher der Meniskus immer an dieselbe Stelle zurückgeführt wird), ist diese Bedingung stets erfüllt.

Wir haben demnach die Kapillarkonstante als eine lineare Funktion der Potentialdifferenz anzusehen. Seine „natürliche" Oberflächen-

spannung besitzt das Quecksilber nur im Punkte, wo die Doppelschicht verschwindet, polarisieren wir es anodisch, so nimmt seine Oberflächenspannung ab, polarisieren wir es kathodisch, so nimmt die Oberflächenspannung zu, und zwar proportional der polarisierenden Kraft, wenn A den Proportionalitätsfaktor ausdrückt. Würde nämlich die Oberflächenspannung nicht diese lineare Änderung mit der Polarisation erfahren, so stünden zwei Quecksilbermenisken in gleicher Lösung bei gleicher Änderung ihrer Potentialdifferenz gegen die Lösung nicht mehr im Gleichgewichte, wenn sie auf einer Seite durch einen Nichtelektrolyten, auf der andern durch eine Polarisation hervorgerufen worden wäre, sondern die Menisken würden erst in Gleichgewicht treten können, wenn sie eine Potentialdifferenz gegeneinander aufweisen können, vorausgesetzt, dass sich die Lösungstension mit der Oberflächenspannung ändert.

Bei jeder Polarisation strebt also das Quecksilber dem Zustande zu, in welchem es dem kleinsten Zwange unterliegt. Polarisieren wir es anodisch und suchen es so in Lösung zu treiben, so strebt es dem Zustande zu, in welchem es am schwersten in Lösung geht: seine Oberflächenspannung nimmt ab. Polarisieren wir es kathodisch, suchen also Quecksilber niederzuschlagen, so strebt es dem Zustande zu, in dem es leichter in Lösung geht: die Kapillarkonstante steigt an.

Die Grösse des Verhältnisses $\frac{\varphi}{v}$, bzw. die der Konstante A zeigen an, dass die Zunahme der Oberflächenspannung mit der Potentialdifferenz eine sehr rasche sein wird, in Übereinstimmung damit fand Des Coudres (loc. cit.), dass p umgekehrt sehr langsam mit dem Drucke P anwächst.

Diese Zunahme der Oberflächenspannung bei kathodischer Polarisation ist aber nur eine ideale. Gleichzeitig bildet sich ja eine elektrische Doppelschicht aus, welche der Oberflächenspannung entgegenwirkt, anfänglich ist ihre Dichte gering, mit zunehmender Polarisation steigt diese aber, und mit ihr die Tendenz, die Oberfläche zu dehnen. Überwog etwa zu Anfang die Zunahme der Kapillarkonstante, so kann später die elektrostatische Abstossung der Doppelschicht überwiegen[1]. Es wird demnach die Änderung der Oberflächenspannung jederzeit durch die Gleichung:

---

[1]) In der ersten Mitteilung wurde darauf hingewiesen, dass sich Hg mit grösserer, Hg mit kleinerer Oberflächenspannung gegenüber wie ein unedleres Metall verhält. Die Grösse der Effekte, die dies in den dort angeführten Fällen hervorruft, erklärt sich dadurch, dass die Doppelschicht sich dort erst ausbildet.

$$\gamma = \gamma_o - Ae - \frac{c_e}{2} e^2 \qquad (6)^{1)}$$

gegeben sein, für deren letztes Glied die Seite 169 angeführte Beschränkung gilt. γ_o gibt die „natürliche" Oberflächenspannung an, die Hg beim Potentiale $e = O$ (nicht im Maximum) annimmt. A ist unter den definierten Bedingungen eine Konstante und hat die Dimension: E. M./Fläche, C ist keine Konstante und hat die Dimension: E. M./Fläche·Potential.

Die Kurve, welche die Änderung der Oberflächenspannung mit der Potentialdifferenz darstellt, hat hiernach parabelähnliche Gestalt, ist aber unsymmetrisch und erreicht ihr Maximum nicht bei $e = O$, sondern bei dem Potentiale $e = -A/C$.

Kennen wir also die Polarisationskapazität c und die „absolute" Potentialdifferenz, die das Quecksilber im Scheitelpunkte der Kurve besitzt, so können wir A berechnen und die Gleichung (6) am Experimente prüfen. Welche „absoluten" Potentiale hier einzusetzen sind, ist eingangs schon erörtert worden, der Berechnung dienten die von Scott und Krüger (loc. cit. und weiter Seite 182 angeführt) ermittelten Kapazitäten.

Fig. 2 stellt das Ergebnis der Rechnung graphisch dar. Aus den Lippmannschen Messungen folgt, dass die Oberflächenspannung in unserm „absoluten" Nullpunkte der Potentialdifferenz (— 0,4 Volt auf H_2-Elektrode bezogen) 365 im absoluten Masse beträgt, also lautet die Gleichung, nach der wir γ zu berechnen haben:

$$\gamma = 365 - \frac{0{\cdot}75 \times C_{max.}}{10^8} \cdot e - \frac{c_e}{2} \, \frac{e^2}{10^{16}}, \qquad (7)$$

(wo alles im absoluten Masse ausgedrückt wird). Die Kapazitäten, die zur Berechnung dienten, finden sich auf Seite 182 angeführt. Die berechnete Kurve hat, wie man sieht, zwar genau die Gestalt der Lippmannschen Kurve, sie deckt sich aber nicht mit ihr, sondern liegt unterhalb derselben. Bei der Art der Berechnung, die wir ausgeführt

---

[1]) Der Form nach weist diese Gleichung eine grosse Ähnlichkeit mit einer kürzlich von van Laar abgeleiteten (Diese Zeitschr. **41**, 385) auf. Die Ähnlichkeit ist aber eine rein äussere. Van Laar betrachtet die zwei Äste der Elektrokapillarkurve als die zweier verschiedener Parabeln, während wir es nach unserer Gleichung mit gar keiner Parabel zu tun haben, ferner basiert van Laars Überlegung darauf, dass der Wechsel des Ladungssinnes zum mindesten in grösster Nähe des Scheitelpunktes vor sich geht, und dass die Asymmetrie der Kurve dadurch hervorgerufen werde, dass einmal Anionen, das andere Mal Kationen der Doppelschicht aufgelagert seien.

haben, könnte eine solche Abweichung dadurch veranlasst worden sein, dass die zur Berechnung eingeführten Kapazitäten und damit auch das berechnete A zu klein waren; in der Tat erinnern wir uns dabei, dass sich die Polarisationskapazitäten aus den kapillarelektrischen Messungen immer grösser berechnen, als sie nach Scott und Krüger sein sollten, und darum erscheint es durchaus nicht unwahrscheinlich, dass die von uns gewählten Werte der Polarisationskapazität zu klein gegriffen worden sind, und dass dies die geringe Abweichung verursacht habe. Es

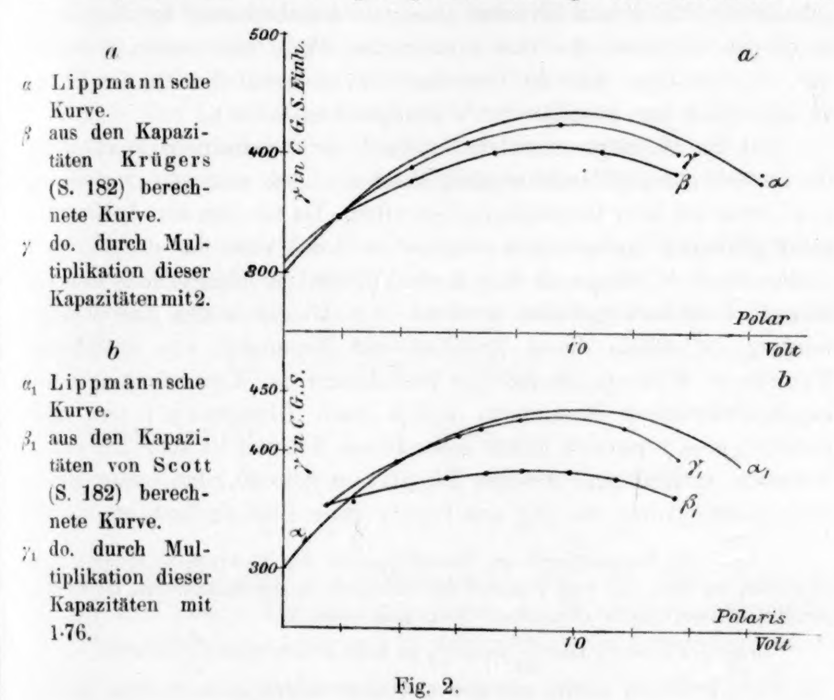


Fig. 2.

wird sich bald zeigen, dass die Kapazitäten, mit denen wir es hier zu tun haben, in Wirklichkeit etwa im Verhältnisse 19/9, bzw. 19/13 oder 19/8 (je nachdem man den einen oder andern Zahlenwert aus den Messungen von Scott und Krüger herausgreift) grösser sein dürften, und wir werden die mutmassliche Ursache dieser Eigentümlichkeit zu besprechen haben. Wollen wir uns diese Erfahrung hier schon zunutze machen, so sind also sämtliche Kapazitäten von Scott und Krüger mit einem entsprechenden Zahlenfaktor zu multiplizieren, ehe sie in die obere Gleichung eingeführt werden, und wirklich nähern sich die Kurven der Lippmannschen dann immer mehr und mehr und werden mit ihr

soviel wie identisch, wenn die Zahl 2 für die Krügerschen, die Zahl 1,76 für die Scottschen Kapazitäten als Multiplikator gewählt wird, wenn wir also gerade die wahrscheinlichsten Kapazitäten in Rechnung ziehen!

Kann es erst aus den folgenden Besprechungen deutlicher hervorgehen, dass die Heranziehung dieses Multiplikators keine Annahme ist, die ad hoc aufgestellt wird, so hat es sich dadurch doch schon ergeben, dass die Elektrokapillarkurve durch Gleichung (7) besser beschrieben wird, als es bisher irgend möglich war, dass die von mir ermittelten „absoluten" Potentialdifferenzen eine gute Beschreibung der Kurve ermöglichen, während die bisher benutzten Werte dies nicht gestatten, und die Annahme, dass die Doppelschicht im Scheitelpunkte der Kurve verschwindet, nur abermals zu Widersprüchen führt[1]).

Bei der Wichtigkeit, welche hiernach der Polarisationskapazität für die Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen zukommt, wollen wir noch etwas bei ihrer Besprechung verweilen. Da nämlich ihre Inkonstanz nicht genügend beobachtet worden ist — sonst wäre der durch Fig. 1 versinnlichte Widerspruch der Helmholtzschen Theorie mit der Erfahrung wohl hervorgehoben worden —, so könnte es den Anschein erwecken, als stünde dieses Ergebnis der Messungen von Scott und Krüger in Widerspruch mit der Berechnung der Kapazitäten aus den kapillarelektrischen Messungen, die ja nach Lippmann[2]) und nach Bouty[3]) eine Konstante liefern soll. Dieses Resultat ist aber nur einem Versehen entsprungen, welches Lippmann (loc. cit.) bei seiner Rechnung untergelaufen ist, und von Bouty ohne Prüfung bewahrt wurde.

---

[1]) Dass die Doppelschicht im Scheitelpunkte der Elektrokapillarkurve verschwindet, ist auch aus dem Prinzipe der virtuellen Energieänderungen im Gleichgewichtszustande abgeleitet worden. Setzt man nämlich:

$$o d\gamma + \varepsilon de = 0, \text{ also } \frac{d\gamma}{de} = -\frac{\varepsilon}{o}, \text{ so folgt } \varepsilon = 0, \text{ wenn } \frac{d\gamma}{de} = 0 \text{ ist.}$$

Diese Rechnung scheint mir aber nicht einwandsfrei zu sein, denn im vorliegenden Falle ist es nicht denkbar, dass eine virtuelle Energieänderung ausgeführt werden könnte, ohne dass sich gleichzeitig die Elektrizitätsmenge ε (und in der Regel auch die Oberfläche o) ändert. Es wäre somit:

$$d(\gamma o) + d(\varepsilon e) = 0, \text{ also } \frac{d\gamma}{de} = -\frac{\varepsilon}{o} - \frac{\gamma}{o}\frac{do}{de} - \frac{e}{o}\frac{d\varepsilon}{de}$$

zu setzen, und da $\frac{do}{de}$ und $\frac{d\gamma}{de}$ gleichzeitig verschwinden, sagt die Gleichung nur aus, dass im Scheitelpunkte: $\frac{\varepsilon}{o} + \frac{e}{o}\frac{d\varepsilon}{de} = 0$ wird. Dieses Resultat können wir aber auch aus unserer Gleichung (6) durch einfache Differentiation gewinnen. Denn da o nicht unendlich sein kann, folgt: $e = -\varepsilon \cdot \frac{de}{d\varepsilon} = -\frac{\varepsilon}{c}$, und dies ist identisch mit unserer Gleichung $e_{max.} = -\frac{A}{C}$.

[2]) Compt. rend. **95**, 686 (1886). [3]) Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 179 (1894).

Lippmann berechnete die Kapazität aus der Elektrokapillarkurve, indem er, vom Energiesatz ausgehend, annahm, dass die zugeführte Elektrizitätsmenge einmal zur Ladung des neu sich bildenden Oberflächenelementes ds, sodann zur weitern Ladung der alten Oberfläche s dient, und dass demnach:

$$dq = X\,ds + Ys\,de \tag{8}$$

ist, wenn dq die zugeführte Elektrizitätsmenge, de die Änderung der Potentialdifferenz $Hg|$Elektrolyt bedeuten, während mit X und Y zwei Koeffizienten bezeichnet werden, deren erster die Kapazität der Trennungsfläche für konstantes Potential genannt wird, während der zweite die Kapazität einer konstanten Flächengrösse bedeutet.

Für eine umkehrbare Änderung der Oberfläche, unter Ab- und Zufuhr von elektrischer und Oberflächenenergie, muss für einen Kreisprozess die Summe der Energieänderungen verschwinden, es wird also: $e.dq + \gamma\,ds = 0$.

Setzt man darin den Wert von de aus (8) ein, und differentiiert man den Koeffizienten von ds partiell nach e, den von de partiell nach s, so erhält man, da der Ausdruck ein vollständiges Differential vorstellt:

$$\frac{\partial(\gamma + eX)}{\partial e} = eY$$

und ebenso aus (3):

$$\frac{\partial X}{\partial e} = Y,$$

setzt man diesen Wert von Y in (4) ein, so folgt endlich:

$$X = -\frac{\partial \gamma}{\partial e} \qquad Y = -\frac{\partial^2 \gamma}{\partial e^2}\text{[1]}.$$

Die Koeffizienten der Gleichung (8) sind also resp. gleich dem ersten, bzw. zweiten Differentialquotienten der Oberflächenspannung nach der Potentialdifferenz, aber mit verkehrtem Zeichen genommen; da aber die Polarisationskapazität definitionsgemäss gleich ist: $C = \frac{dq}{de}$, folgt:

$$C = -\frac{d^2\gamma}{de^2} - \frac{d\gamma}{de} \cdot \frac{ds}{de}, \tag{9}$$

wo die Kapizität durch lauter Grössen ausgedrückt ist, welche mit der Elektrokapillarität verbunden sind.

Im Punkte, in welchem das Maximum der Oberflächenspannung erreicht wird, ist $\frac{d\gamma}{de}$ und $\frac{ds}{de} = 0$, aber auch bei allen andern Polarisationen verschwindet das zweite Glied der Gleichung (9), wenn $\frac{ds}{de} = 0$

[1]) Diese Berechnung der Kapazität ist freilich nur zulässig, wenn Y konstant ist; es gelten auch hier die Betrachtungen von S. 169.

bleibt, also wenn die Oberfläche unbeweglich ist, oder wenn der Meniskus immer an dieselbe Stelle zurückgeführt wird. Die Kenntnis der zweiten Ableitung der Oberflächenspannung nach der Potentialdifferenz genügt also zur Berechnung der Polarisationskapazität.

Lippmann hat diese Rechnung (loc. cit.) selbst durchgeführt, indem er die bei verschiedenen Polarisationen ermittelten γ im absoluten Masse ausdrückte, zur Berechnung der zweiten Ableitung aber sonderbarer Weise nicht die Differenzen zweier aufeinanderfolgenden ersten Differentialquotienten durch die Potentialdifferenz, sondern die Zunahme der Oberflächenspannung durch das Quadrat der Potentialdifferenz dividierte!

So findet er aus vier willkürlich herausgegriffenen zugehörigen Zahlen für die Quecksilberdrucke, die bei bestimmter Polarisation (in Daniells) erforderlich waren, den Meniskus in die ursprüngliche Stellung zurückzuführen (Anfangsdruck 750 mm):

Polarisation:		*Hg*-Druck:
	0·2 *Daniell*	148 mm
	0·5 „	282 „
	0·9 „	358 „
	1·261 „	301 „

$$X = \frac{358-148}{(0{\cdot}9-0{\cdot}2)^2} \cdot 2 \cdot \frac{295}{750.10^{16}} = \frac{358-148}{(0{\cdot}9-0{\cdot}2)^2} \cdot 2 \cdot \frac{0{\cdot}3905}{10^{16}} = \frac{335}{10^{16}}$$

$$= \frac{358}{(0{\cdot}9)^2} \cdot \frac{2.0{\cdot}3905}{10^{16}} = \frac{347}{10^{16}} \quad \frac{358-282}{(0{\cdot}9-0{\cdot}5)^2} \cdot \frac{2.0{\cdot}3905}{10^{16}} = \frac{342}{10^{16}}$$

$$= \frac{(0{\cdot}9-1{\cdot}261)^2}{358-301} \cdot \frac{2.0{\cdot}3905}{10^{16}} = \frac{336}{10^{16}}.$$

Bouty[1]) hat dann das Problem von neuem in Angriff genommen; er weist darauf hin, dass die angeführten Zahlen durch 1·21 zu dividieren sind, um die Potentialdifferenzen in Volts auszudrücken (1 Daniell 1·1 Volt). X wird daher $\frac{235}{10^{16}}$, die Kapazität pro Flächeneinheit also: 28·5 M. F. Im übrigen begnügt sich Bouty zu prüfen, ob die Elektrokapillarkurve mit Hilfe dieses Wertes gut beschrieben wird, und ermittelt eine empirische Gleichung:

$$\gamma = 298 + 0{\cdot}3905\left(\frac{796{\cdot}5}{1{\cdot}1.10^8}\,e - \frac{442{\cdot}5}{1{\cdot}1^2.10^{16}}\,e^2\right),$$

die ihren Verlauf gut darstellt. Zur Kenntnis der Polarisationskapazität trägt seine Arbeit kaum etwas bei[2]).

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 145.

[2]) Die Ähnlichkeit dieser Gleichung mit der S. 174 abgeleiteten ist höchst bemerkenswert.

Die Berechnungsweise der zweiten Ableitung der Oberflächenspannung nach der Potentialdifferenz erscheint ganz unzulässig; das Resultat, das sie liefert, bleibt daher wertlos; zudem ergibt es sich, dass X gar keinen konstanten Wert annimmt, wenn man andere, als gerade die von Lippmann herausgegriffenen Zahlen zur Berechnung verwendet.

Die Gleichung (8) zu prüfen, habe ich es daher für nötig erachtet, die Lippmannschen Zahlen einer Neuberechnung zu unterziehen.

Polar.	$\frac{d\gamma}{de}$	Diff.	$\frac{d^2\gamma}{de^2}$	C in M. F.	Scott (l. c.)	
						Polar.
0·020	740					
0·032	995	— 255	19600	—		
0·075	645	350	5550	227	219	(0·049 Volt)
0·124	645	0	0	—	144	(0·099 „)
0·155	605	45	1980	77·4		
0·183	575	30	895	35		
0·233	511	64	1180	46	116	(0·197 „)
0·306	445	66	550	21·5	99	(0·283 „)
0·407	365	80	1180	46	72·2	(0·329 „)
0·475	318	47	645	25·2	37·2	(0·396 „)
0·544	268	50	668	26·1	22·8	(0·494 „)
0·708	168	100	690	27	10·4	(0·659 „)
0·866	27	141	780	30·5	8·07	(0·761 „)
0·9	0	27	484	18·9	7·17	(0·899 „)
0·949	61	61	1150	44·9	7·36	(0·989 „)
1·13	181	120	600	23·5	10·0	(1·237 „)
1·297	278	97	251	37·9	12·1	(1·319 „)

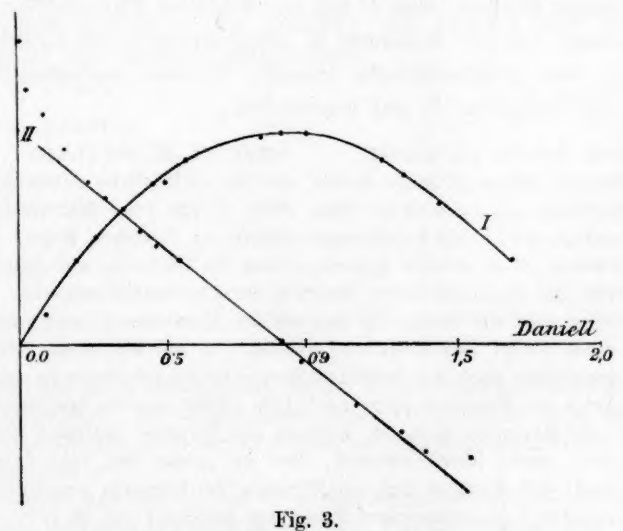


Fig. 3.

I Lippmannsche Kurve. *II* Erste Ableitung.

Die nunmehr berechneten Kapazitäten sind recht unregelmässig, wie es bei einer solchen, nur bedingungsweise zulässigen Berechnung zwischen immerhin recht grossen Intervallen nicht anders sein kann; der Gesamtverlauf der Kapazitäten tritt aber doch deutlich hervor. Zum bessern Vergleich sind in der letzten Kolumne die Scottschen Zahlen bei Polarisationen durch die eingeklammerten elektromotorischen Kräfte angeführt worden. Wenn hier auch keine direkte Übereinstimmung vorliegt, so herrscht doch recht augenfällige Parallelität. In Fig. 3 sind neben der Lippmannsche Kurve die Differentialquotienten zweier aufeinanderfolgender zugehöriger Werte der Potentialdifferenz und Oberflächenspannung eingetragen. Wäre die Lippmannsche Kurve eine Parabel, so müssten alle Punkte der Kurve II in einer Geraden liegen (weil ihre Tangente der zweiten Ableitung gleichkommt); dies ist aber nicht der Fall, und die Gruppierung der Punkte zeigt deutlich, dass die Kapazität ein Minimum durchläuft.

Andere Autoren, wie Rothmund[1]), Smith[2]) u. a., haben die Zunahme der Oberflächenspannung innerhalb kleinerer Potentialdifferenzen beobachtet als Lippmann. Ich hoffte, durch die Benutzung ihrer Zahlen weniger unregelmässige Werte für C zu erhalten, sah mich jedoch in dieser Erwartung getäuscht; offenbar sind die Fehler der Beobachtung und der Rechnung zu grosse, als dass sie strikt durchgeführt werden könnte; wir müssen uns daher zunächst begnügen, gefunden zu haben, dass die kapillarelektrischen Messungen im Einklange mit den direkten Bestimmungen ergeben, dass C mit zunehmender kathodischer Polarisation abnimmt, um ein Minimum zu durchlaufen[3]); die Elektrokapillarkurve hat eine parabelähnliche Gestalt, ist aber unsymmetrisch und wird durch Gleichung (9) gut beschrieben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 1 (1894). [2]) Loc. cit. **32**, 433 (1900).

[3]) Bei der Abfassung dieser Studie war die ausführliche Publikation Gouys meiner Beachtung entgangen (Ann. Chim. Phys. (7) **29**, 145–241. 1903). In derselben berechnet Gouy die Polarisationskapazität in derselben Weise, wie wir es hier getan haben, ohne aber zu bemerken, dass die Rechnung nur dann einwandsfrei ist, wenn die Kapazität keine Funktion der Potentialdifferenz ist. Seine Resultate weichen aber von denen, die sich aus den Messungen Lippmanns ergeben, und von denen Scott und Krügers, weit ab. So soll die zweite Ableitung der Oberflächenspannung nach der Potentialdifferenz in Schwefelsäure in der Nähe des Scheitelpunktes ein Maximum aufweisen! Dies würde heissen, dass die Krümmung der Kurve dort besonders gross ist, während alle Forscher, die diese Kurve aufgenommen haben, darin übereinkommen, dass sie gerade dort sehr flach ist, und während Scott und Krüger dort ein Minimum der Kapazität ermittelt haben, das sich auch aus den Lippmannschen Messungen berechnet (vgl. S. 179). Die Rechnung Gouys basiert aber auf der Benutzung der Differenz je zweier in der Nähe des

II.

Obgleich an dieser Stelle nicht des Nähern auf die Theorie der Polarisationskapazität eingegangen werden soll, sind doch gewisse Eigentümlichkeiten zu besprechen, die sie aufweist, einmal weil ihre Nichtbeachtung zu der Ansicht führen kann (und geführt hat), dass ein Widerspruch mit der Theorie der Kapillarelektrizität besteht, und dann, weil sie vielleicht etwas über die Grösse der „absoluten" Potentiale auszusagen vermögen, deren Kenntnis ja für die Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen von grösster Wichtigkeit ist.

So könnte es als ein Widerspruch hingestellt werden, dass die direkten Messungen eine Polarisationskapazität von rund 7 M. F. pro Flächeneinheit beim Maximum der Oberflächenspannung ergeben, während sich aus der Elektrokapillarkurve eine solche von 28·5 M. F. berechnet. Auch die Neuberechnung, die wir ausgeführt haben, ergibt noch den ziemlich abweichenden Wert von 18·9 M. F.

Trotzdem glaube ich nicht, dass zur Zeit von einem Widerspruche gesprochen werden darf; zunächst weil die Berechnung aus kapillarelektrischen Messungen doch nur eine approximative ist, sodann weil es mir scheint, als ergebe sich die Kapazität, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, um so grösser, je kleiner der Durchmesser des Quecksilbermeniskus ist, an dem die Messung ausgeführt wird.

So findet Krüger (loc. cit.) die Kapazität von Hg in 1-norm. H_2SO_4 (mit $HgSO_4$ gesättigt) bei der Potentialdifferenz P gegen die Wasserstoffelektrode in Röhren vom Radius r (die Tabellen sind der zitierten Abhandlung von Krüger entnommen):

P	C	r	C/r^2
— 0·140 Volt	1·58*	1·25	1·08
	1·3*	1·5	0·58
	3·47	2·25	0·685
— 0·329 „	1·68	1·25	1·08
	2·03	1·5	0·9
	4·75	2·25	0·93
— 0·554 „	3·49	1·25	2·24
	4·34	1·5	1·93
	8·58	2·25	1·7

Maximums sehr wenig verschiedener Zahlen, welche überdies durch eine sehr kleine Zahl dividiert wird. Sie ist also gerade in der Nähe des Maximums sehr unsicher (dem einzigen Gebiete, wo sie streng zulässig ist) und kann leicht Fehler von mehrern 100 % enthalten.

Jedenfalls sind also die von Scott und Krüger direkt ermittelten Werte, die wir unserer Rechnung zugrunde gelegt haben, viel zuverlässiger; eine Veranlassung, etwas an dem Vorstehenden zu ändern, liegt daher meines Erachtens nicht vor.

P	C	r	C/r^2
— 0·552 „	3·60	1·25	2·3
	4·38	1·5	1·95
	7·95	2·25	1·57
— 0·651 „	2·67	1·5	2·04
	4·42	2·25	0·87

Wie man sieht, wächst die Kapazität pro Flächeneinheit mit abnehmendem Radius. Auch ist ein solcher „Gang" so regelmässig vorhanden, dass es wenig wahrscheinlich erscheint, dass eine Oberflächenvergrösserung, die während des Versuches durch Tröpfchenbildung eingetreten sei, ihn nur vortäuscht.

Die Tröpfchenbildung tritt selten in den Vordergrund und gibt sich meist dadurch zu erkennen, dass die Reihenfolge der Kapazitäten nicht dieselbe ist, wie die der Radien; in der ersten Messreihe ist dies durch einen Stern gekennzeichnet. Es versteht sich, dass hier nur Kapazitäten verglichen wurden, die bei gleicher Polwechselzahl ermittelt sind; wie gut diese Zahlen untereinander übereinstimmen, zeigen die zwei Messreihen bei den wenig verschiedenen Potentialdifferenzen — 0·552 und — 0,554 Volt an; die Möglichkeit eines Irrtums verliert dadurch jede Wahrscheinlichkeit.

Hätte Krüger die Grösse der Polarisationskapazität nicht aus den Messungen an der 11·5 mm, sondern der 2·5 mm weiten Röhre berechnet, so hätte er C für die Flächeneinheit gleich 12—14 M.F. gefunden[1]).

Scott (Fig. 5).		*Krüger*[2]) (Fig. 4).			
Polar.	C pro qcm		Polar.	C pro qcm	
		(2)	0·0 Volt	3160 M.F.	
0·049 Volt	219 M.F.	(5)	0·009 „	55·5 „	
0·099 „	144 „				
0·197 „	116 „	(11)	0·203 „	152·5 „	
0·329 „	72·2 „	(14)	0·322 „	24 „	
0·396 „	47·2 „	(17)	0·416 „	12·1 „	
0·494 „	22·8 „	(20)	0·511 „	15·3 „	
0·659 „	10·4 „	(23)	0·618 „	17·1 „	
0·706 „	8·07 „		(0·725 „	8·95	4·5 m)
0·899 „	7·17 „	(28)	0·930 „	17·8 „	
1·041 „	7·55 „	(31)	0·949 „	13·5	11·5
1·163 „	8·82 „	(32)	1·120 „	11·4 „	
1·319 „	12·1 „	(34)	1·321 „	11·6 „	

[1]) Krüger setzt die Oberfläche des Quecksilbermeniskus wohl aus Versehen gleich $5/6r^2\pi$ statt $6/5r^2\pi$.

[2]). Sämtliche Zahlen beziehen sich, wo nichts vermerkt ist, auf die Messungen mit der 3 mm weiten Röhre bei der Wechselzahl 125. Die eingeklammerten Zahlen geben die Nummer der Tabelle in der zitierten Abhandlung an.

Scott findet mit seiner 1·5 mm weiten Röhre, wie bereits erwähnt, beim Maximum der Oberflächenspannung C nur gleich, 7 M. F.; sonst sind die Kapazitäten, die er angibt, im Einklange mit der Tatsache, dass seine Elektrode kleiner, wie die von Krüger war, durchwegs grösser wie die erstern. Zum Vergleiche seien einige Zahlen nebeneinander gestellt (siehe Seite 182).

Scott erhält also im allgemeinen grössere Werte und nur in dem Spannungsgebiete, in welchem die Oberflächenspannung des Quecksilbers gross wird, sind seine Zahlen kleiner, wie die von Krüger; (wenn wir zunächst von der Zahl für eine Polarisation durch 0,2 Volt absehen). Das ausgesprochene Minimum, das Scott bei einer Polarisation durch 0,9 Volt erhält, ist bei Krüger ganz flach (Fig. 4) und trat auch bei unserer Berechnung der Kapazität aus kapillarelektrischen Messungen nur wenig (Fig. 3) hervor. Die Ursache dieser Abweichung ist leicht zu finden, wenn man die Verschiedenheit der Versuchsanordnung ins Auge fasst.

Krügers Elektroden stellten kleine Näpfe vor, die mit Quecksilber beschickt wurden, und Lippmann bestimmte die Oberflächenspannung, indem er den Meniskus immer wieder in seine ursprüngliche Stellung zurückführte; in beiden Fällen blieb die Grösse der Oberfläche unverändert. Scotts Elektrode bestand aber in einer mit Quecksilber beschickten U-förmigen Röhre, in welcher der Meniskus seinen Stand ändern konnte.

Da nun die Berührungsfläche des Quecksilbers mit dem Elektrolyten gewiss nicht auf die Quecksilberkuppe allein beschränkt bleibt, sondern sich auch über einen Teil der Seitenfläche breitet, musste die benetzte Oberfläche kleiner werden, wenn sich der Meniskus mit zunehmender Oberflächenspannung zurückzog; da aber immer dieselbe Oberfläche in Rechnung gezogen wurde, fielen die letztberechneten Kapazitäten zu klein aus. Das Glied: $\frac{d\gamma}{de} \cdot \frac{ds}{de}$ der Gleichung (9) Seite 177 fällt eben nur beim Maximum der Elektrokapillarkurve fort, wenn $\frac{ds}{de}$ nicht durchweg Null ist.

Wenn nun weiter die benetzte Seitenfläche zylindrisch ist, und ihre Höhe von einem Falle zum andern nur wenig ändert — eine Bedingung, die mit gewisser Annäherung erfüllt sein dürfte —, so wird das Verhältnis der benetzten Seitenfläche zur benetzten Kuppe um so grösser, je kleiner der Radius der Röhre wird; denn es wächst das Ausmass der Seitenfläche dann linear mit dem Radius, die Grösse der Kuppe aber etwa mit dem Quadrat desselben. Dadurch, dass immer nur die Meniskusfläche in die Rechnung eingeführt werden konnte,

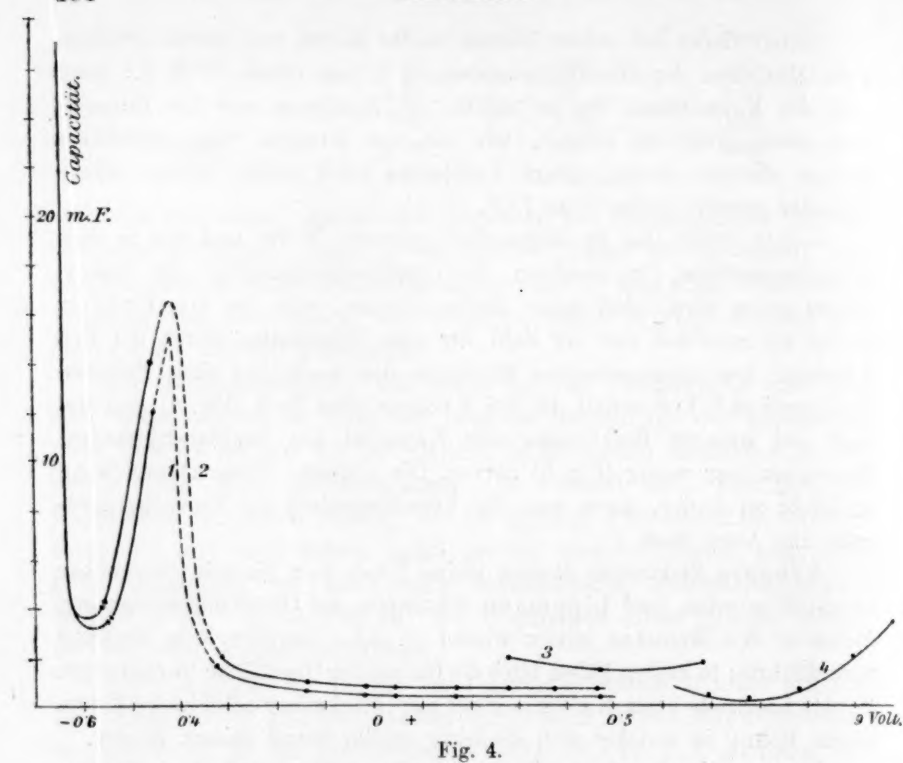


Fig. 4.

1. Polarisationskapazität eines Quecksilbermeniskus in norm. $H_2SO_4 + HgSO_4$. Durchmesser 2·5 mm. Wechselzahl 250. — 2. do. Durchmesser 3 mm. — 3. do. Durchmesser 11·5 mm. — 4. Quecksilber in norm. $K_2S + {}^1/_{100}$-norm. HgS (nach den Messungen von Krüger, loc. cit.).

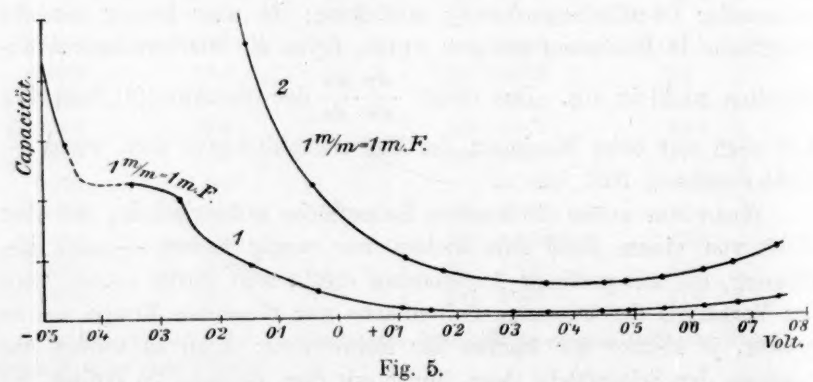


Fig. 5.

Polarisationskapazität von Quecksilber in norm. $H_2SO_4 + HgSO_4$. In Kurve 2 sind die Polarisationskapazitäten zur bessern Kenntlichmachung des Minimums im 15 fachen Massstabe der Kurve 1 aufgetragen (nach den Messungen von Scott).

wurde die Oberfläche in allen Fällen zu klein genommen, der Fehler wird aber dabei prozentisch um so grösser, je enger die gewählte Röhre war. So kann die Zunahme der Kapazität mit der Abnahme der Röhrenweite nicht mehr befremden, zugleich ergibt es sich, dass die Kapazitätsbestimmungen nur untere Grenzwerte ergeben können; endlich wird die Inkonstanz der auf kapillarelektrischem Wege bestimmten Grössen durch die unvermeidlichen Änderungen der benetzten Oberfläche bei der unablässigen Bewegung des Meniskus leicht verständlich, welche die Ausführung einer Präzisionsmessung unmöglich macht.

Neben diesen schwer kontrollierbaren Fehlerquellen wird sich aber noch ein anderer Einfluss geltend machen, welcher besonders für kapillarelektrische Messungen, die ja die Kapazität pro Flächeneinheit berechnen lassen sollen, von Wichtigkeit sein dürfte. Für die Grösse der aus ihnen errechneten Kapazitäten gibt ja die erwähnte Fehlerquelle nur insofern eine Erklärung, als die ersten Differentialquotienten der Oberflächenspannung nach der Potentialdifferenz durch sie schon beeinflusst werden müssen.

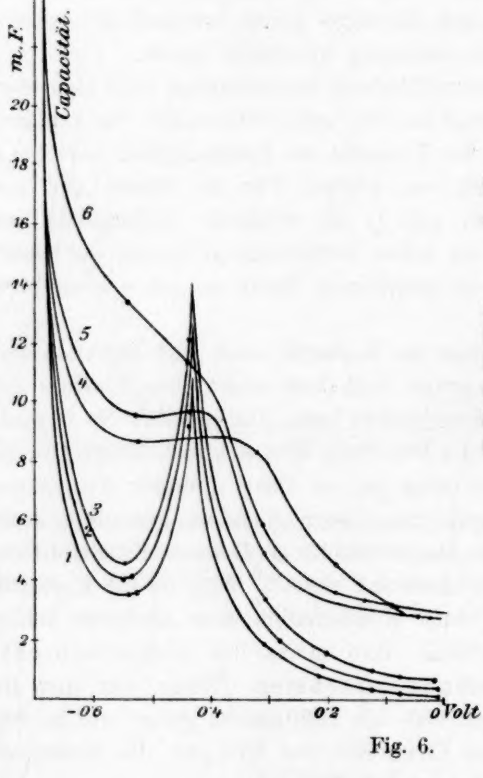
Da zeigt es sich aber, dass die Kapazität auch eine Funktion der Oberflächenkrümmung sein muss, weil diese nicht ohne Einfluss auf die Verteilung der Doppelschicht bleiben kann. Hat nämlich die Doppelschicht nach von Helmholtz das Bestreben, dem elektrostatischen Drucke folgend sich auszubreiten, so muss sie an Orten grösster Krümmung am dichtesten sein, ihre Dicke muss aber ebendort besonders klein werden, weil das Moment der Doppelschicht: $\sigma . D$ (σ = Flächendichte, D = Dicke der Doppelschicht) konstant bleibt[1]). Nun ist die Kapazität der Doppelschicht, wie die eines Kondensators dem Abstande beider Belegungen verkehrt proportional, also muss die Doppelschichtkapazität mit der Krümmung zunehmen. Diese war nun im Lippmannschen Elektrometer 100- bis 1000mal so gross, wie in den Kapillaren von Scott und den Elektroden von Krüger; die Messresultate sind also nicht unmittelbar zu vergleichen[2]).

Die Abhängigkeit der Dicke der Doppelschicht von der Krümmung lässt aber voraussehen, dass ihre Verteilung auf gewöhnlichen Quecksilberelektroden eine ungleichförmige sein muss, und dies bildet eine weitere Fehlerquelle für die Berechnung von Polarisationskapazitäten pro Flächeneinheit.

[1]) Helmholtz, Abhandlungen I, 856.

[2]) Hieraus ergibt sich zugleich die Notwendigkeit einer Multiplikation der Krügerschen, resp. Scottschen Kapazitäten mit einem entsprechenden Zahlenfaktor S. 175.

Alles dies zusammengenommen kann also auf Grund der bisherigen Untersuchungen von einem Widerspruche der Resultate direkter Messungen mit den Folgerungen der Theorie der Kapillarelektrizität nicht wohl die Rede sein, vielmehr scheint mir die Übereinstimmung hier so gut zu sein, als man bei so ungenau zu ermittelnden Grössen nur erwarten darf.



Polarisationskapazität von *Hg* in $H_2SO_4 + HgSO_4$ zwischen — 0·65 und — 0·0 Volt.

	Durchmesser	Wechselzahl
1.	2·5 mm	125
2.	2·5	62·5
3.	3	250
4.	4·5	250
5.	4·5	125
6.	4·5	62·5

(Nach den Messungen von Krüger.)

Fig. 6.

III.

Wir wollen uns jetzt der Besprechung einiger Eigentümlichkeiten zuwenden, die die Kapazität sämtlicher polarisierter Elektroden beim Durchgange durch ein bestimmtes Spannungsintervall, nämlich bei Potentialdifferenzen von rund — 0·4 Volt gegen die Wasserstoffelektrode aufzuweisen scheinen.

Schon auf Seite 182 konnten wir wahrnehmen, dass **Krüger** bei einer Polarisation durch 0·203 Volt, also der Potentialdifferenz — 0·448 Volt gegen die Wasserstoffelektrode eine unverhältnismässig grosse Ka-

pazität gefunden hatte (vgl. Fig. 4 und 6). Krüger versucht dies auf eine eingetretene Tröpfchenbildung zurückzuführen, für welche auch eine beobachtete Widerstandsabnahme zu sprechen scheint (loc. cit.

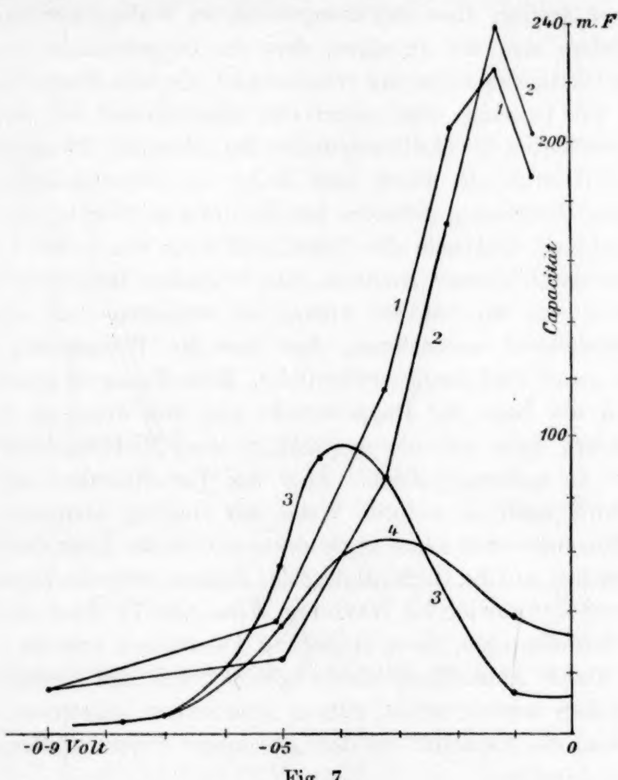


Fig. 7.

Polarisationskapazität von Platin. 1 und 2 platiniertes Platin in norm. H_2SO_4. 3 und 4 glattes Platin, fünf Minuten nach vorhergegangener Polarisation. Während der Polarisation war die Kapazität glatten Platins:

Potentialdifferenz in Volt	Kapazität in M. F.
— 0·883	0·266
— 0·799	0·295
— 0·752	0·312
— 0·687	0·330
— 0·588	1·02
— 0·424	10·4
	Maximum
— 0·096	61·5
+ 0·01	51·7
+ 0·23	44·5

(Nach den Messungen von Scott.)

Seite 184). Durch die besondere Grösse der Abweichung, vielmehr noch aber durch den Umstand, dass Scott, wie wir sehen werden, ein ähnliches an festen Elektroden von *Pt*, platiniertem *Pt*, *Ag* und *Pb* gefunden hat, verliert diese Erklärungsweise an Wahrscheinlichkeit.

Nachdem sich die Annahme, dass die Doppelschicht beim Maximum der Oberflächenspannung verschwindet, als unhaltbar erwiesen hat, während die Annahme, dass einem zum Maximalwert der Kapillarkonstante polarisierten Quecksilbermeniskus die „absolute“ Potentialdifferenz + 0·75 Volt zukommt, durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen gute Bestätigung gefunden hat, kommt dem Punkte, bei welchem eine polarisierte Elektrode die Potentialdifferenz von — 0·4 Volt gegen eine Wasserstoffelektrode annimmt, eine besondere Bedeutung zu; denn nach allem, was wir darüber wissen, ist wenigstens mit allergrösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass hier die Potentialdifferenz der Elektrode gegen die Lösung verschwindet. Beim Passieren dieses Punktes kehrt sich die Lage der Doppelschicht um, und wenn sie dabei ihre Dicke ändert, muss sich dieser Punkt in einer Richtungsänderung der *e*-*C*-Kurve zu erkennen geben. Aber das Verschwinden der Doppelschicht wird noch in anderer Weise zur Geltung kommen; denn in diesem Momente wirkt keine gegenelektromotorische Kraft der Diffusion mehr entgegen, und die Begünstigung der letztern muss die Kapazität vermehren (vgl. Krüger loc. cit. Warburg, Wied. Ann. 7). Auch andere theoretische Betrachtungen, deren Darlegung Ableitungen erfordern, die den Rahmen dieser Abhandlung übersteigen würden und deshalb a. a. O. wiedergegeben werden sollen, führen zum selben Ergebnisse und verlangen, dass die Kapazität bei der „absoluten“ Potentialdifferenz 0 ein Maximum durchläuft.

Leider haben weder Scott, noch Krüger die Potentialdifferenz der Messelektrode gegen eine dritte Elektrode bestimmt, sondern sie nahmen an, dass die Polarisation der zweiten, grössern Elektrode zu vernachlässigen sei, und setzten die Polarisation der kleinern Elektrode gleich der polarisierenden elektromotorischen Kraft.

Diese Ungenauigkeit kann bei Scott in einzelnen Fällen grössere Abweichungen herbeigeführt haben, und so sehen wir in Fig. 7, dass die Polarisationskapazität platinierten Platins zwar ein deutliches Maximum aufweist, dass dieses aber im Intervalle — 0·05 und — 0·11, oder auch — 0·11 und — 0·20 Volt liegt. Die Kathode (Messelektrode) war hier 0·3 mm gross und hatte eine Polarisationskapazität von ca. 2500 M. F., während die grösste Polarisationskapazität glatten Platins nur 50 M. F. pro cm beträgt! Hier dürfte sich die Polarisation also wohl auch

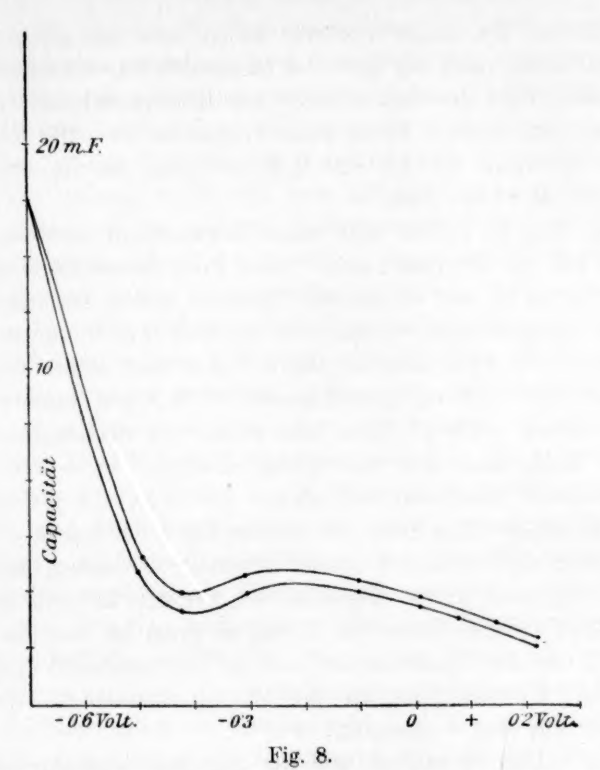


Fig. 8.

Polarisationskapazität von Silber in H_2SO_4 (nach den Messungen von Scott).

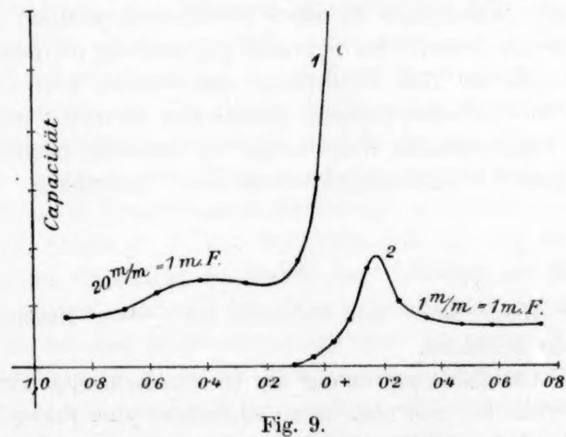


Fig. 9.

Polarisationskapazität von Blei in norm. H_2SO_4. Die starke Zunahme bei 0·0 Volt erforderte ein Abbrechen der Kurve in der Figur, die dann in zwanzigmal verjüngtem Massstabe (bezügl. der Ordinate) in 2 fortgesetzt wird (nach den Messungen von Scott).

zum Teile auf die Anode erstreckt haben, und das ganze Diagramm wäre dann etwas nach der Seite des Sauerstoffs zu verschieben. Dafür spricht auch, dass die Abweichung des Messergebnisses von unserer Erwartung beim glatten Platin kaum vorhanden ist. Die Kapazität betrug hier nur mehr 6·25 bis 12·8 M. F. pro qcm, war also etwa 500 mal kleiner wie im ersten Falle.

Silber (Fig. 8) verhält sich allen Erwartungen entsprechend: die Kapazität hat ein Maximum nahe — 0·3 Volt, dessen Lage und dessen geringe Schärfe bei der Grösse der Elektrode nichts Auffälliges an sich hat. Viel merkwürdiger verhält sich das Blei (Fig. 9) (dessen benetzte Oberfläche Scott zwar nicht angibt, die aber nach seiner Angabe über den Minimalwert der Polarisationskapazität 13 M. F. pro qcm etwa 30 qmm gemessen haben dürfte). Auch hier wieder ein flaches Maximum bei ca. — 0·4 Volt, dann aber ein rascher Anstieg von — 0·05 Volt, ein weitaus höheres Maximum bei etwa — 0·18 Volt ein geringer Abfall und nun Konstanz! Die Form des zweiten Teiles der Kurve dürfte einer Übersättigung an Wasserstoff seinen Ursprung verdanken, daher dürfte auch die bleibende grosse Kapazität bei weiterer kathodischer Polarisation rühren (welche mehr wie 15 mal so gross ist, wie die Anfangskapazität!), und das Maximum bei — 0·18 Volt entspricht vielleicht der bedeutendern Übersättigung, die der oft explosionsartigen Wasserstoffentwicklung am Blei vorausgeht.

Wären solche Störungen und die mehrfach bezeichneten Fehlerquellen nicht, so könnte man vielleicht daran denken, die Messungen von Polarisationskapazitäten zu einer Bestimmungsmethode „absoluter“ Potentiale auszuarbeiten. Da wir aber gegenwärtig im Besitze bequemerer Methoden für ihre Ermittlung sind, werden sich solche Messungen nur zu Kontrollmessungen eignen; und es besitzt der Umstand, dass auf so verschiedenem Wege wieder das nämliche Resultat erhalten wird, eine grosse Überzeugungskraft für seine Richtigkeit.

IV.

Wenige Worte seien zum Schlusse noch einer Besprechung der Tropfelektrode gewidmet.

Wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers eine Funktion der Potentialdifferenz ist, und man daher allgemein; $\gamma = f(e)$ setzen kann, mag auch die Potentialdifferenz als Funktion der Oberflächenspannung betrachtet und durch eine Gleichung: $e = F(\gamma)$ dargestellt werden, in der e allerdings im allgemeinen keine eindeutige Funktion von γ vor-

stellt, weil die gleiche Oberflächenspannung bei zwei verschiedenen Potentialdifferenzen erreicht werden kann, welche e aber im Maximum eindeutig bestimmt. Nun ist erfahrungsgemäss festgestellt worden, dass ein Quecksilbermeniskus die maximale Oberflächenspannung annimmt, wenn er das Potential der Tropfelektrode im gleichen Elektrolyten besitzt. Daraus ergibt sich aber mit Rücksicht auf die genannte Funktion, dass auch das *Hg* des geschlossenen Strahles der Tropfelektrode die maximale Oberflächenspannung gegen die Lösung besitzt.

Solange man an der Ansicht festhalten konnte, dass in diesem ausgezeichneten Punkte die Doppelschicht verschwindet, war es aus der Nernstschen Theorie ohne weiteres verständlich, dass die Tropfelektrode gerade diesem Punkte zustreben müsse, auch konnte man sich vorstellen, dass die Potentialdifferenz hier verschwinde, weil die Kapazität bei der steten Oberflächenvergrösserung über alle Massen gross werde. Nun aber durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen gezeigt worden ist, dass die Doppelschicht hier nicht verschwindet, dass die Tropfelektrode auf dem aufsteigenden Aste der Elektrokapillarkurve keineswegs durchgehend die Merkurionenkonzentration vermindert, wie es die frühern Theorien verlangen würden, dass sie vielmehr im Intervalle von -0.4 bis $+0.35$ Volt (wo sie den Scheitelpunkt der Elektrokapillarkurve erreicht) die Merkurionenkonzentration ihrer Umgebung erhöht, also hier schon in Lösung geht und den negativen Teil der Doppelschicht trägt, muss die Anschauung über die Art der Wirkungsweise der Tropfelektrode von Grund aus umgestaltet werden, denn nun muss es notwendig den Anschein gewinnen, als wäre die Erreichung dieses Potentials nur eine zufällige, die einer ganz andern, als einer elektrischen Energieäusserung ihren Ursprung verdankt. Fassen wir die Wirkungsweise der Tropfelektroden in einen Satz zusammen: „Die Tropfelektrode strebt in allen Fällen dem Punkte zu, in welchem Quecksilber die maximale Oberflächenspannung erlangt, und dem sie sich nähert, um ihn in Grenzfällen zu erreichen," so erkennen wir, dass rein mechanische Kräfte (z. B. das Bestreben des *Hg*, der Flüssigkeit die kleinstmögliche Oberfläche zu bieten) das Verhalten der Tropfelektrode bestimmen können, wenn sie den elektrischen gegenüber genügend gross bleiben. Es ist also nicht notwendig, dass die starke Vergrösserung der Oberfläche hier mit einer elektrischen Entladung verbunden ist, denn die mechanischen Kräfte können hier ein Gravitationselement ausbilden. Spielt doch auch bei der Stromerzeugung durch fallende Metallteilchen die elektrische Arbeit nur eine ganz untergeordnete Rolle, die gegen die Gravitation gar nicht in Betracht kommt (sonst müsste

die Fallgeschwindigkeit der Teilchen während der Stromerzeugung abnehmen)! So kann auch bei der Tropfelektrode sehr wohl die elektrische Arbeitsleistung nur ein verschwindender Betrag der gesamten sein; die Erfahrung, dass die Tropfelektrode in allen Fällen, in denen *Hg*|Lösung eine unpolarisierbare Elektrode bildet, in denen die elektrische Arbeitsleistung also gross würde, sich dem Maximum kaum nähert, die Abweichungen in verschiedenen Lösungen usw. wären damit verträglich. Jedenfalls kann aber eine definitive Deutung dieser Erscheinungen erst dann versucht werden, wenn das Verhältnis, in welchem die verschiedenen Energiegrössen dabei eingehen, bekannt sein wird.

Wien, April 1904.

Über die Erscheinungen, welche auftreten, wenn die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet.

Von

A. Smits.

(Erste Mitteilung.)

(Mit 21 Figuren im Text.)

Aus den Resultaten der Untersuchungen über kritische Temperaturen binärer Gemische, welche sich an die Theorie von van der Waals anknüpfen, und der Ergänzung der Druck—Temperatur—Konzentrationsdarstellung für das Gleichgewicht fester Phasen mit Flüssigkeit und Dampf, welche Bakhuis Roozeboom vor kurzem gab, liess sich erwarten, dass die Frage nach dem Verlauf der Löslichkeitskurve eines festen Stoffs im Gebiete der kritischen Temperaturen jetzt der Entscheidung nahe war.

Nachdem Herr Professor Bakhuis Roozeboom meine Aufmerksamkeit hierauf gelenkt hatte, habe ich diesen Gegenstand theoretisch und experimentell untersucht und bin dabei zu sehr interessanten Resultaten gelangt.

Als meine ersten Untersuchungen in der Zeitschrift für Elektrochemie und koninkl. Akad. Amsterdam[1]) publiziert worden waren, hat van der Waals[2]) das Problem von mathematischer Seite angefasst und ist dabei zu Resultaten gelangt, welche einerseits schon gefunden, anderseits später von mir bestätigt wurden. — Diese Resultate werden später zur rechten Stelle zur Erwähnung gelangen.

Theoretischer Teil.

Durch Verbindung der beiden oben erwähnten Gesichtspunkte kam ich zu dem Resultat, dass der Verlauf der Löslichkeitskurve nur dann etwas Besonderes zeigen kann, wenn der am wenigsten flüchtige Stoff (B) als eine feste Phase auftritt, und wenn dessen Schmelzpunkt höher liegt

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **33,** 663 (1903). — Verslag koninkl. Akad. 26. Sept. 1903, 335.

[2]) Verslag koninkl. Akad. 31. Okt. 1903, 439 und 28. Nov. 1903, 606.

als die kritische Temperatur des flüchtigern Stoffs (A), welchen wir der Kürze wegen Lösungsmittel nennen wollen.

Wir betrachten jetzt nur den Fall, dass sich beide Stoffe in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischen lassen. Dann gibt es nach van der Waals in der p, t, x-Figur eine stetige kritische Kurve, welche die kritischen Punkte der beiden Komponenten verbindet.

Es können nun drei Fälle unterschieden werden.

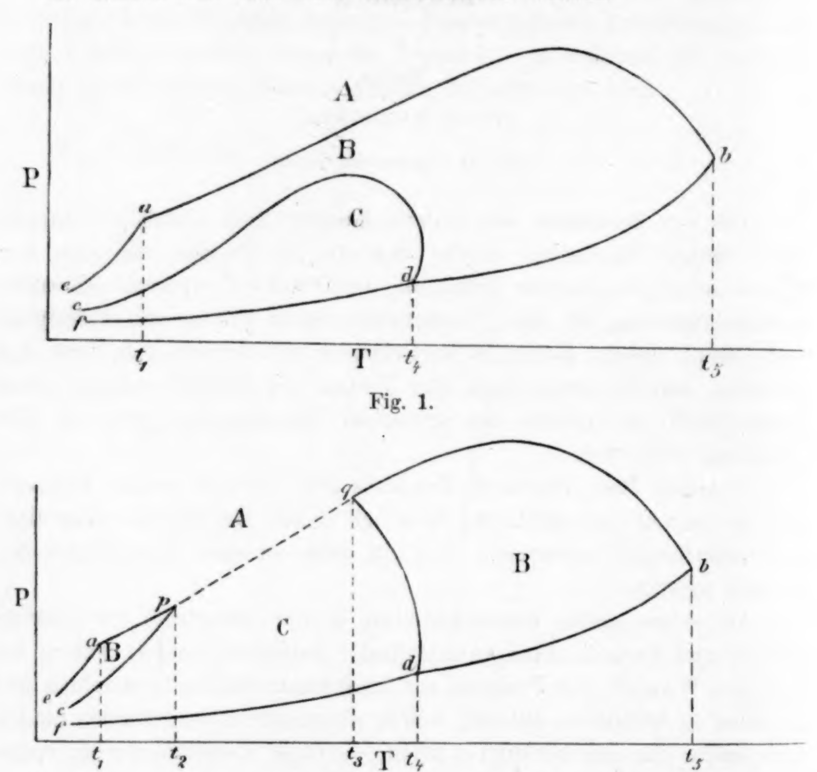


Fig. 1.

A Gasgebiet. *B* Ungesättigte Lösungen. *C* Übersättigte Lösungen oder festes *B* mit Dampf.

Fig. 2.

Fig. 1 und 2 sind Projektionen der Raumfigur auf der p, t-Fläche: a ist der kritische Punkt von A, b von B, während d den Schmelzpunkt vom festen B darstellt. Die Linie ab ist die kritische Kurve und cd die p, t-Linie für das Dreiphasengleichgewicht: festes B + Lösung + Dampf. Weiter ist ea die Dampfspannungslinie vom flüssigen A, fd die vom festen B und db die vom flüssigen B.

Der Fall, Fig. 1, wird nun eintreten, wenn die Löslichkeit vom festen B in A verhältnismässig gross ist. In diesem Falle sind die

Dampfspannungen der gesättigten Lösungen relativ klein, und es liegt also die Kurve *cd* ganz unter der kritischen Kurve.

Die Linie *cd* läuft ungestört weiter bis zum Schmelzpunkt von *B*; die Reihe der gesättigten Lösungen von *B* wird nicht von den kritischen Erscheinungen der Lösungen unterbrochen; die Löslichkeitskurve zeigt nichts Besonderes. Anderseits geht die kritische Kurve auch ungestört weiter, da die kritischen Erscheinungen nur gelten für Lösungen, welche an festem *B* ungesättigt sind.

Im zweiten Falle, Fig. 2, habe ich vorausgesetzt, dass die Löslichkeit von *B* in *A* sogar bei der kritischen Temperatur von *A* noch so gering ist, dass nur ein wenig höher die Linie *cd* die kritische Kurve schneidet. Solche Schneidung findet dann in den zwei Punkten *p* und *q* statt.

Nun beziehen sich die kritischen Temperaturen und Drucke zwischen *a* und *p* und zwischen *q* und *b* auf ungesättigte Lösungen. Bei *p* und *q* aber, wo die p, t-Linie der an festem *B* gesättigten Lösungen und Dämpfe und die kritische Kurve zusammentreffen, zeigt sich der Fall, dass die gesättigte Lösung ihre kritische Temperatur erreicht hat; hier stimmen ja die Dampfspannung der gesättigten Lösung und der kritische Druck überein, und es werden also Sättigungstemperatur und kritische Temperatur zusammenfallen.

Wollten wir die Faltenpunktskurve von *p* nach *q* durchziehen, so würden wir durch das Gebiet der Lösungen und Dämpfe gehen, welche an festem *B* übersättigt sind. Folglich werden hier kritische Erscheinungen nur möglich sein, wenn die feste Phase *B* ausbleibt. Dieser Teil der Faltenpunktskurve ist also metastabil.

Eine Verlängerung der Dreiphasenlinie zwischen *p* und *q* dagegen ist unmöglich, was sich sogleich herausstellen wird.

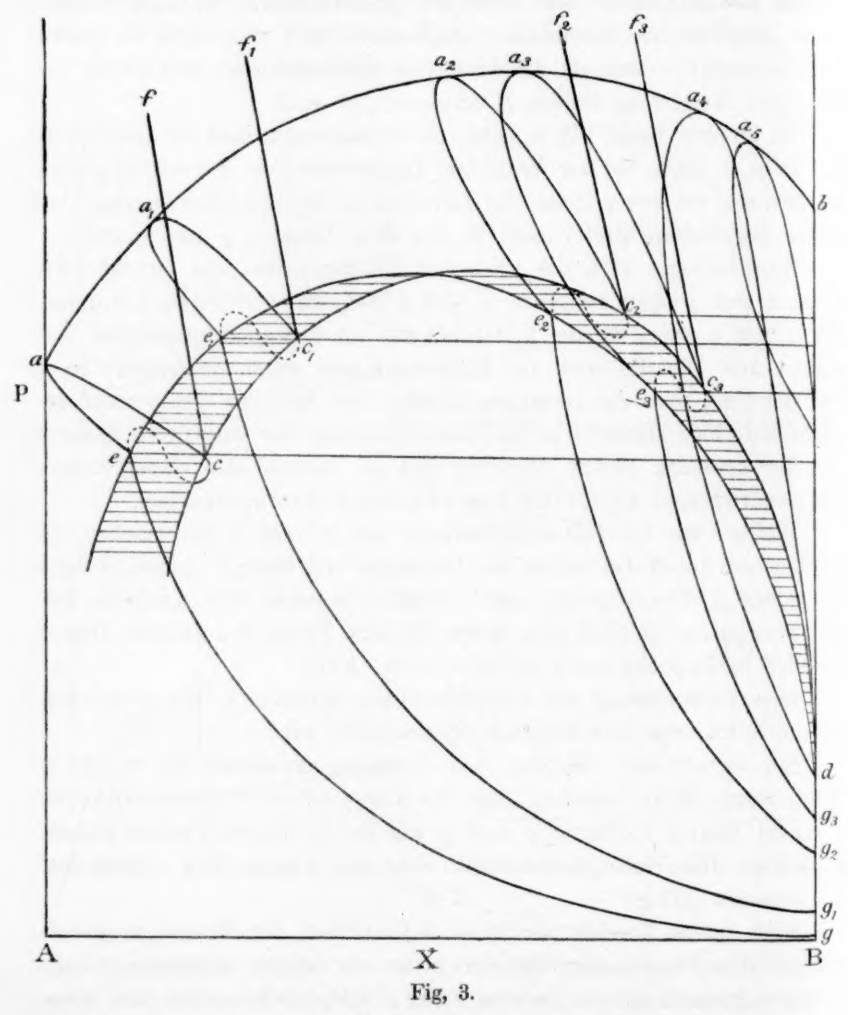
Ein dritter Fall, welcher den Übergang zwischen Fig. 1 und 2 bildet, würde darin bestehen, dass die Kurve *cd* die Faltenpunktskurve in einem Punkte berührte; *p* und *q* würden in diesem Punkte zusammenfallen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein solcher Fall auftritt, ist also äusserst gering.

Eine tiefere Einsicht als die p, t-Projektion der Raumfigur geben aber die p, x-Diagramme, besonders wenn wir die für verschiedene Temperaturen zusammenfügen, wie es Bakhuis Roozeboom[1]) schon angedeutet hat. In Fig. 3 habe ich den Fall verzeichnet, dass die Dreiphasenlinie ganz unterhalb der Faltenpunktskurve liegt, während Fig. 5 sich auf den Fall bezieht, dass die Dreiphasenlinie die Faltenpunktskurve schneidet[2]).

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **33,** 665 (1903).

[2]) Verslag koninkl. Akad. 30. Jan. 1904.

Betrachten wir zuerst Fig. 3. — Bei der kritischen Temperatur des Stoffs A sind $a\,e$ und $a\,c$ die p, x-Kurven für koexistierende Dämpfe und Flüssigkeiten (ungesättigte Lösungen). Die Punkte c und e deuten die gesättigte Lösung und den hiermit im Gleichgewicht be-



Fig, 3.

findlichen Dampf an. Weiter ist bei derselben Temperatur $g\,e$ die p, x-Kurve für die Dämpfe und cf die p, x-Kurve für die Lösungen, welche mit festem B koexistieren. Für eine etwas höhere Temperatur ist die Figur ein wenig anders, weil jetzt die Dampf- und Flüssigkeitskurven kontinuierlich ineinander übergehen. Gleichzeitig haben sich

die Punkte c und e nach rechts und nach oben verschoben, da die Löslichkeit von B in A grösser geworden ist, und die Dampfspannung der gesättigten Lösung zugenommen hat. Da die Dampfspannung des festen Stoffs B bei Temperaturerhöhung nur wenig steigt, ist die Dampflinie $g_1 e_1$ länger als ge. Da jedoch die Dampfspannung der gesättigten Lösung einen Maximalwert durchläuft, wird die Steigung der Punkte c und e immer kleiner und bei einer gewissen Temperatur Null werden, nachher tritt ein Fallen ein. Die Kurve ge wird infolgedessen anfangs an Länge zu- und nachher abnehmen, bis sie beim Schmelzpunkte von B im Punkte d, wo c, e und g zusammenkommen, ganz verschwindet. Verbinden wir nun die verschiedenen Punkte e und c, so ergibt sich $c\,c_1 c_2 c_3 d$ als die Kurve der mit festem B gesättigten Lösungen, oder als die Löslichkeitskurve, während $e\,e_1 e_2 e_3 d$ die Kurve der mit diesen gesättigten Lösungen koexistierenden Dämpfe andeutet. Der schraffierte Streifen $e\,e_1 e_2 e_3 d\; c_3 c_2 c_1 c$, von niedrigerer Temperatur kommend, steigt zuerst, erreicht dann ein Maximum und fällt schliesslich bis zum Punkte d. Die Linie $a\,a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 d$ ist die Projektion der p, x, t-Darstellung auf die p, x-Fläche oder die M-Kurve.

Weiter sind, wie van der Waals[1]) bewiesen hat, die Linien ge und cf zwei Stücke einer kontinuierlichen Kurve mit einem teils nicht realisierbaren Zwischenstück und mit zwei vertikalen Tangenten. — Dieser neue Gesichtspunkt führte zu der Vorhersagung einer sehr interessanten Erscheinung, nämlich der retrograden Erstarrung. — Betrachten wir die einzelne kontinuierliche Kurve, welche ich Lösungsisotherme nennen werde, in Fig. 4, so sehen wir sofort ein, dass immer retrograde Erstarrung vorkommen wird, und zwar eine doppelte, einmal in der Gasphase und einmal in der flüssigen Phase, dass sie aber nur dann realisierbar ist, wenn die Berührungspunkte der vertikalen Tangente unterhalb e und oberhalb c (die mit festem B koexistierenden Dampf und Lösung) liegen, wie es in Fig. 4 angegeben ist.

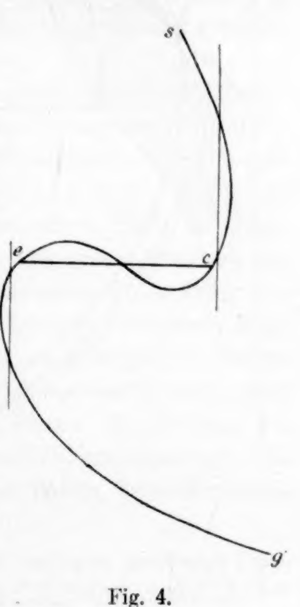


Fig. 4.

[1]) Loc. cit.

Übereinstimmend mit Fig. 1 liegt in Fig. 3 die ganze M-Kurve oberhalb der Löslichkeitskurve. Oberhalb der M-Kurve liegt das Gas-

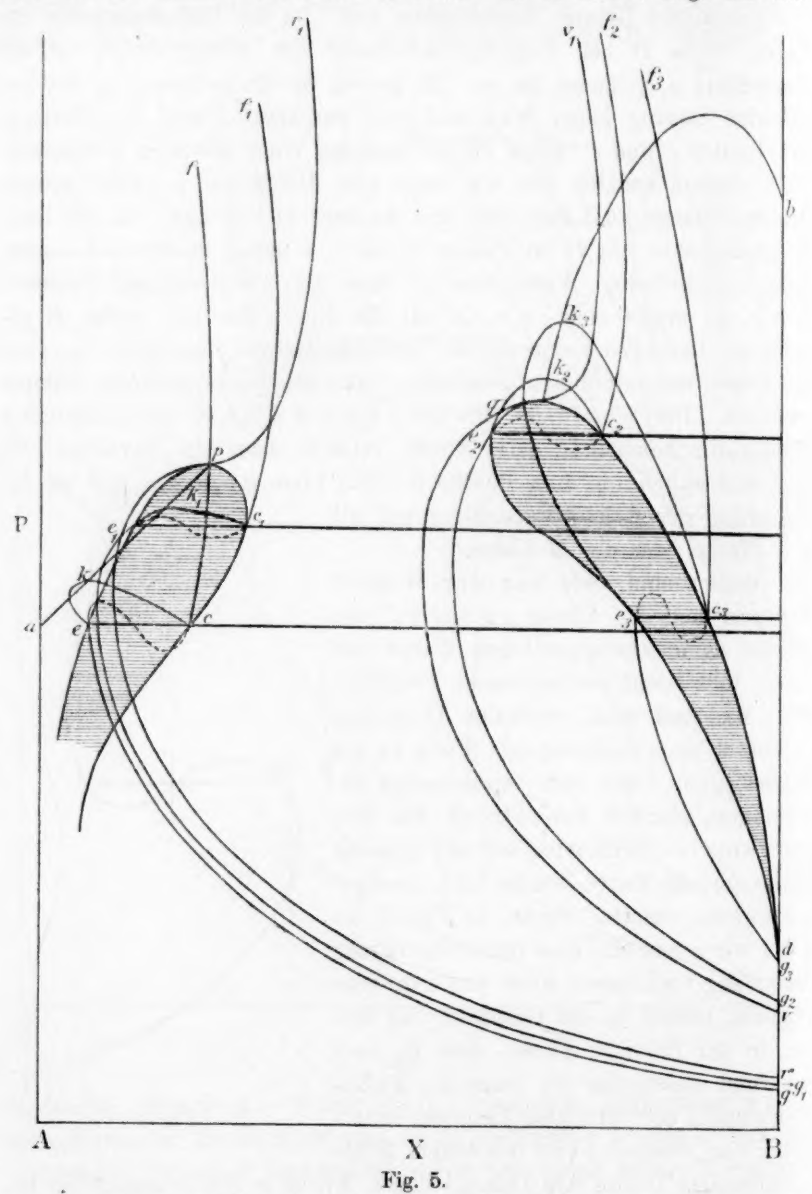


Fig. 5.

gebiet und unterhalb der Löslichkeitskurve das Gebiet für festes B + Dampf oder der übersättigten Lösungen. —

Der Zusammenhang zwischen Fig. 5 und Fig. 2 wird nach dem Vorangehenden leicht verständlich sein.

Die Kurven *cd* und *ed* der Fig. 3 sind hier an zwei Stellen, *p* und *q*, kontinuierlich ineinander übergegangen. In dem Punkt *p* endet der erste Teil der Faltenpunktskurve *ap*, und in *q* fängt der zweite Teil *qb* wieder an. Bei den Punkten *p* und *q* sind also *c* und *e* zusammengefallen, und haben zwei gesättigte Lösungen verschiedener Konzentration ihren kritischen Zustand erreicht. Zwischen *p* und *q* sind nur mit festem *B* koexistierende fluïde[1]) Phasen möglich. Die Kurven rpr_1 und vqv_1 geben die mit festem *B* koexistierenden fluiden Phasen bei den kritischen Temperaturen der zwei verschiedenen gesättigten Lösungen an. Diese Kurven haben, wie van der Waals[2]) bewiesen hat, die hier gezeichnete Gestalt. Hier liegen die zwei vertikalen Tangenten wieder im stabilen Gebiete, weil das metastabile Gebiet ganz verschwunden ist. Die Erscheinung der retrograden Erstarrung wird sich also hier sicher realisieren lassen. van der Waals hat weiter dargelegt, dass diese Erscheinung bei Temperaturen zwischen *p* und *q* und auch noch bei Temperaturen etwas unterhalb *p* und oberhalb *q* sich zeigen wird. Für diese letzte Tatsache habe ich eine sehr einfache Beweisführung gefunden.

Gibt in nachstehender Fig. 6 *dckeR* die *px*-Schlinge der Flüssigkeiten und Dämpfe an, welche bei bestimmten Temperaturen miteinander koexistieren, wobei aber eine Reihe Flüssigkeiten und Dämpfe durch das Auftreten der Dreiphasendrucklinie[3]) *ecf* nicht im stabilen Zustande realisiert werden kann, so sind verschiedene Fälle zu unterscheiden. Liegt der Dreiphasendruck, wie hier angegeben, oberhalb des kritischen Berührungspunktes der vertikalen Tangente *R*, so kann, ungeachtet des retrograden Charakters der *p*, *x*-Schlinge retrograde Kondensation nicht auftreten, weil das Retrograde im metastabilen Gebiete liegt. Die punktierten Linien unterhalb *ecf* sind metastabil; der stabile Zustand ist hier festes *B* neben einer fluiden Phase. Es gilt jetzt die Frage: „Wie ist die Lage dieses Teils der Löslichkeitsisotherme?" Es leuchtet ein, dass diese stabile Kurve auf der linken Seite der meta-

---

[1]) Oberhalb der Temperatur, wobei eine flüssige und eine gasförmige Phase kontinuierlich ineinander übergegangen sind, spricht man nach van der Waals von fluïde Phase. [2]) Loc. cit.

[3]) Dreiphasendrucklinie nenne ich hier die Linie, welche in einem *p*, *x*-Durchschnitt den Druck angibt, bei dem die drei Phasen koexistieren. Diese Linie gilt also für eine Temperatur, während die Dreiphasenlinie eine ganze Reihe von Temperaturen umfasst.

stabilen Kurve dRe liegen muss, d. h nach kleinern B-Konzentrationen. Dieser Schluss ist für uns von grösster Wichtigkeit, denn hieraus folgt, dass, wenn die Dreiphasendrucklinie oberhalb des kritischen Berührungspunktes der mit Flüssigkeit koexistierenden Dampflinie liegt und deshalb retrograde Kondensation im metastabilen Gebiete liegt, statt retrograder Kondensation retrograde Erstarrung auftreten muss, und zwar eine retrograde Erstarrung, stärker als die retrograde Kondensation gewesen wäre. (In Fig. 6 ist diese Überlegung zum Ausdruck gebracht.)

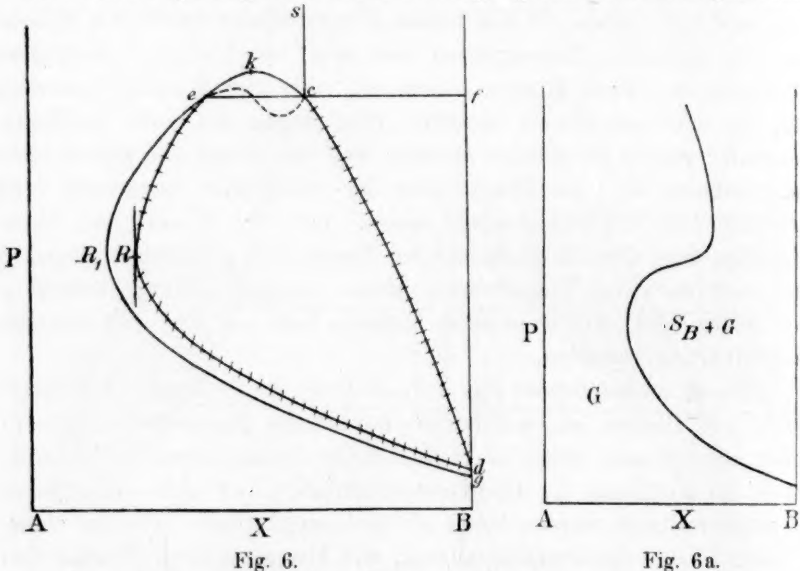


Fig. 6. Fig. 6a.

Geht die Dreiphasendrucklinie eben durch den kritischen Berührungspunkt, so ist retrograde Erstarrung nicht mehr notwendig. Geht endlich die Dreiphasendrucklinie durch den Faltenpunkt k, so fallen e und c zusammen; eine Lösung ist nicht mehr existenzfähig, und man bekommt die sehr einfache p, x-Figur 6a für die mit festem Stoffe B koexistierende fluide Phasen[1]).

Fassen wir alles zusammen, so kommen wir zu dem Schluss, dass, falls die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet, die Notwendigkeit der retrograden Erstarrung auf sehr einfache Weise bewiesen werden kann[2]).

[1]) Sind p und q sehr weit voneinander entfernt, dann ist es, wie van der Waals betont, möglich, dass in der Mitte zwischen p und q die zwei Tangenten zusammenfallen, wodurch die retrograde Erstarrung aufgehoben ist.

[2]) Verslag koninkl. Akad. 25. Jan. 1904.

Kehren wir jetzt wieder zu Fig. 5 zurück, so ist noch zu bemerken, dass die Reihenfolge der Erscheinungen von p zu niedrigern Tempera-

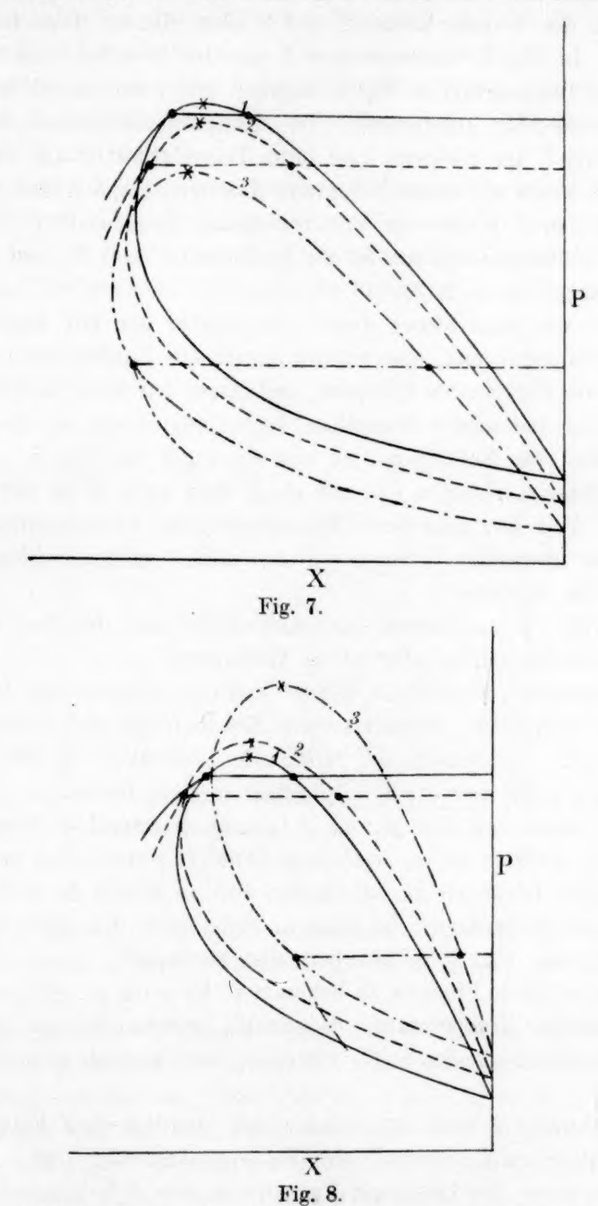


Fig. 7.

Fig. 8.

turen dieselbe ist wie von q zu höhern Temperaturen. Dieses ist in den Figuren 7 und 8 schematisch angegeben. In beiden Figuren sind

für drei Temperaturen drei p, x-Durchschnitte (1, 2, 3) dargestellt. Die Temperaturen der Durchschnitte 1 und 2 sind sehr wenig verschieden, diejenigen der Durchschnitte 2 und 3 aber liegen etwas weiter auseinander. In Fig. 7 korrespondiert 1 mit der höchsten und 3 mit der niedrigsten Temperatur; in Fig. 8 dagegen gilt 1 für die niedrigste und 3 für die höchste Temperatur. Die Dreiphasendrucklinie liegt beim Durchschnitt 1 am höchsten und beim Durchschnitt 3 am niedrigsten. In 1 und 2 haben wir keine retrograde Kondensation, sondern retrograde Erstarrung, in 3 haben wir nur retrograde Kondensation. In Fig. 7 steigt der Faltenpunktsdruck in der Reihenfolge 3, 2, 1, und in Fig. 8 in der Reihenfolge 1, 2, 3.

Legen wir eine Kurve durch die Punkte der mit festem B gesättigten Lösungen und eine andere durch die Punkte der mit diesen Lösungen koexistierenden Dämpfen, und lassen wir diese beiden Kurven kontinuierlich ineinander übergehen, so bekommen wir aus den Figuren 7 und 8 die zwei Schlingen epe und de_3qe_3d von Fig. 5.

Die Flüssigkeitslinien ep und de_3q sind zwei Teile der Löslichkeitslinie. Weil hier aber beide Flüssigkeitslinien kontinuierlich in ihre Dampflinien übergehen, können wir die beiden ganzen Schlingen Löslichkeitslinien nennen.

Der Teil cp der ersten Löslichkeitslinie und der Teil de_3q der zweiten Löslichkeitslinie zeigt etwas Besonderes.

Der Umstand, dass diese Linien kontinuierlich in die Linien ep und de_3q übergehen, veranlasst die Erscheinung der retrograden Löslichkeit. ep deutet auf retrograde Löslichkeit in der Flüssigkeit und de_3q auf retrograde Löslichkeit in dem Dampf.

Wenn auch zwischen p und q Lösung + Dampf + festes B unmöglich ist, denkbar ist es, wie schon bemerkt wurde, dass es gelänge, übersättigte Lösungen zu bekommen und an diesen die kritische Erscheinung zu beobachten. In solchem Falle wäre die weiter gezogene punktierte Linie, Fig. 2, realisierbar, aber metastabil.

Um eine tiefere Einsicht zu bekommen, habe ich v, x-Durchschnitte für verschiedene Temperaturen dargestellt, welche für ein System so stark auseinanderliegender Stoffe wie diese, noch niemals entworfen worden sind[1]).

Betrachten wir nun erst wieder den gewöhnlichen Fall, wo die Dreiphasenlinie ganz unterhalb der Faltenpunktskurve liegt. Für eine Temperatur unter der kritischen Temperatur von A bekommen wir ein

[1]) Verslag koninkl. Akad. 30. Jan. 1904.

v, x-Diagramm, das in Fig. 9 dargestellt wird. Aa deutet das molekulare Volumen des an A gesättigten Dampfes an, Ad dasjenige von flüssigem A, Bc ist das molekulare Volumen des an B gesättigten Dampfes und Bf das molekulare Volumen des festen B.

ab stellt das molekulare Volumen der Dampfgemische $A + B$ dar, die mit den Flüssigkeitsgemischen, deren molekulare Volumina die Linie de darstellt, koexistieren.

Der Punkt b deutet das molekulare Volumen des mit B gesättigten Dampfes an und e das molekulare Volumen der mit B gesättigten Flüssigkeit. $abed$ ist das Gebiet der Phasenkomplexe $L + G$; die hineingezeichneten Nodenlinien verbinden die koexistierenden Zustände.

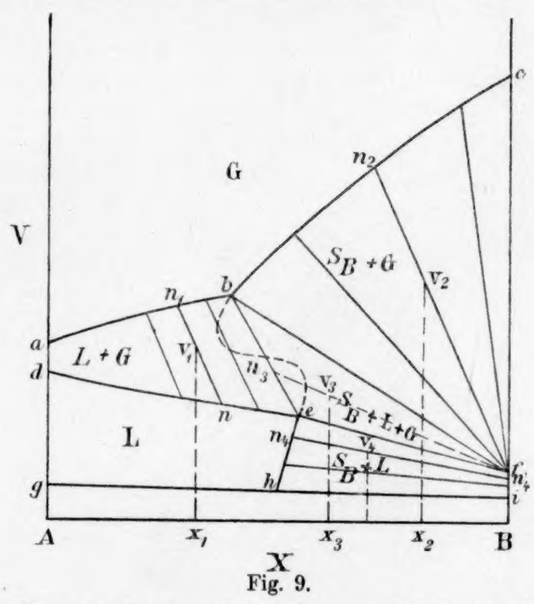


Fig. 9.

Auf der Linie bc liegen die molekularen Volumina der mit festem B koexistierenden Dämpfe, während das Dreieck bcf das Gebiet der Phasenkomplexe $S_B + G$ ist.

Die koexistierenden Phasen liegen hier auf Linien, die von f nach der Kurve bc gezeichnet worden sind. Das Dreieck bfe ist das Dreiphasendreieck, ist also das Gebiet für $S_B + L + G$.

Die Linie eh, die den Raum unterhalb def in zwei Teile teilt, deutet das molekulare Volumen der mit festem B koexistierenden Flüssigkeiten an. Diese Linie richtet sich bei kleinern Volumina nach links, da in normalen Fällen die Löslichkeit von B in A bei Verkleinerung des Volumens abnimmt.

Das Viereck $efhi$ ist das Gebiet der Phasenkomplexe $S_B + L$, während die koexistierenden Phasen darin durch die in der Figur gezeichneten kleinen Linien angedeutet werden. Innerhalb $dehg$ haben wir nur eine Phase, nämlich Flüssigkeit, und oberhalb abc nur Gas.

Die Linien cb und eh sind zwei Stücke einer kontinuierlichen Kurve mit einem Zwischenstück, das in normalen Fällen zwei vertikale Tangenten haben wird. Dies ist mit Hilfe der Theorie von van der Waals leicht darzulegen, und zwar auf eine Weise, die ganz derjenigen analog ist, auf welche van der Waals die Existenz zweier vertikalen Tangenten an die px-Linie bewiesen hat.

Zur weitern Erklärung von Fig. 9 will ich jedes der verschiedenen Gebiete noch mit einigen Worten etwas näher besprechen.

Nehmen wir in erster Stelle an, dass wir ein Gemisch haben von der Zusammensetzung x_1 bei einem Volumen $x_1 v_1$; wir sind alsdann im Gebiete $L + G$. Ziehen wir nun durch v_1 die Nodenlinie $n v_1 n_1$, so deutet n das molekulare Volumen und die Konzentration der Flüssigkeit an, und n_1 das nämliche für den mit dieser Flüssigkeit koexistierenden Dampf. Die Volumenverhältnisse von Flüssigkeit und Dampf können nun noch aus den Stücken, in welche der Punkt v_1 die Nodenlinie teilt, abgelesen werden; diese ist nämlich: $\frac{\text{Flüssigkeit}}{\text{Dampf}} = \frac{n_1 v_1}{n v_1}$.

Bei einer Zusammensetzung x_2 und einem Volumen $x_2 v_2$ sind wir im Gebiete $S_B + G$; das molekulare Volumen und die Konzentration des mit festem B koexistierenden Dampfes wird angedeutet durch n_2; das Verhältnis der Volumina durch: $\frac{\text{fest}}{\text{Gas}} = \frac{n_2 v_2}{f v_2}$.

Nehmen wir nun eine Zusammensetzung x_3 bei einem Volumen $x_3 v_3$, so sind wir in dem Dreiphasendreieck. Die molekularen Volumina der drei Phasen werden angedeutet durch die drei Ecken; die relativen Volumina finden wir, wenn wir eine Linie von f durch v_3 ziehen, bis diese die Linie be schneidet. Das Verhältnis $\frac{\text{Fest}}{\text{Flüssigkeit} + \text{Gas}} = \frac{n_3 v_3}{f v_3}$ und das Verhältnis $\frac{\text{Flüssigkeit}}{\text{Gas}} = \frac{b n_3}{e n_3}$. Haben wir schliesslich eine Zusammensetzung x_4 bei einem Volumen $x_4 v_4$, so sind wir im Gebiet $L + S_B$; die molekularen Volumina der koexistierenden Phasen werden nun angedeutet durch n_4 und n_4', während die relativen Volumina angedeutet werden durch $\frac{\text{Flüssigkeit}}{\text{festes } B} = \frac{v_4 n_4'}{v_4 n_4}$.

Jetzt gilt die Frage, wie ändert sich unser v, x-Durchschnitt bei

steigender Temperatur. Man ersieht leicht, dass die Linien ab und bc bei steigender Temperatur nach unten, und die Linien de und ef

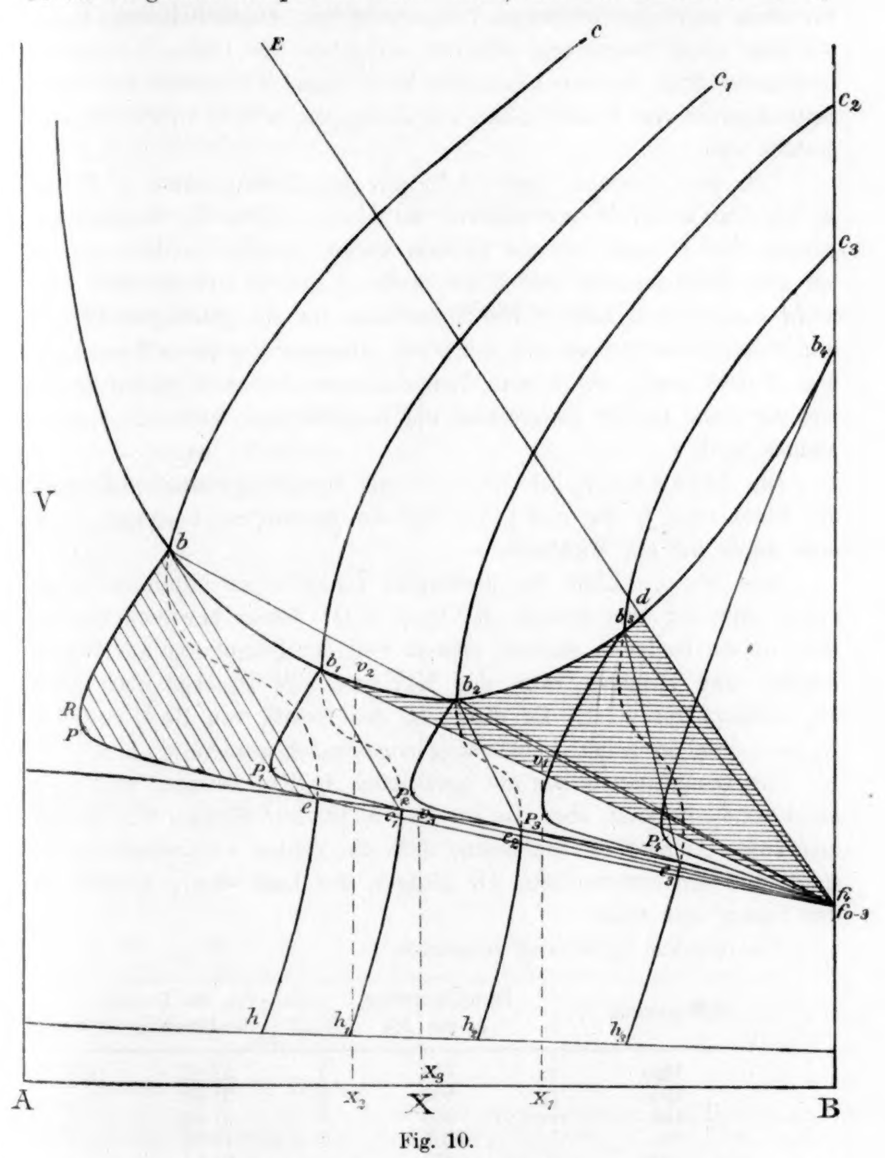


Fig. 10.

nach oben verschoben werden. Das Verschieben des Punktes f ist jedoch in Beziehung auf die andern Verschiebungen sehr gering. Die Punkte b und e werden zu gleicher Zeit nach rechts verschoben, da

vorausgesetzt wird, dass bei steigender Temperatur die Löslichkeit von B in A zunimmt. Dies sind die Veränderungen für den Fall, dass wir noch unter der kritischen Temperatur von A uns befinden; haben wir aber diese Temperatur erreicht, so gehen die Linien ba und cd ineinander über, und wir bekommen bei steigender Temperatur bis zum Schmelzpunkt von B eine Reihe von Zuständen, welche in Fig. 10 dargestellt sind.

Von den binodalen Linien bPe mit den Faltenpunkten in P liegt je die eine innerhalb der andern; sie können unter der Schmelztemperatur von B nicht bis zur B-Seite weiter gezogen werden, da erst bei dem Schmelzpunkt von B die Stoffe A und B sich in allen Verhältnissen mischen lassen. Die Nodenlinien für die gesättigten Dämpfe und Flüssigkeiten neigen sich ein wenig über der kritischen Temperatur von A noch stark, bei höhern Temperaturen aber wird dieses Neigen weniger stark, da der Unterschied der Konzentration zwischen b und e kleiner wird.

Die Linie $b b_1 b_2 b_3$ ist die v, t-Linie für die gesättigten Dämpfe, die Linie $e e_1 e_2 f_3$ die v, t-Linie für die gesättigten Lösungen. Die erste Linie hat ein Minimum.

Dass die v, t-Linie des gesättigten Dampfes ein Minimum haben muss, kann bei dem System $AgNO_3 - H_2O$[1]) leicht bewiesen werden. Hier ist die Sache so einfach, erstens weil der Dampf nur aus Wasser besteht, und zweitens, weil das Maximum des Druckes noch unter $1^1/_2$ Atmosphären liegt. Es darf also das Gesetz von Boyle—Gay-Lussac wohl in erster Annäherung angewendet werden.

Die Dampfspannungen der gesättigten $AgNO_3$-Lösungen sind noch nicht genau bekannt, aber das tut hier nichts zur Sache. Wir können hier einen Augenblick annehmen, dass die Zahlen vollkommen sicher sind, und nun untersuchen, wie alsdann die Lage der v, t-Linie für den Dampf sein muss.

Als Resultat ergibt sich folgendes.

Temperatur	Dampfspannung in mm Hg	Mol.-Vol. des Dampfes in Litern
133	760	33·35
135	800	31·82
150	960	27·49
160	1000	27·02
170	1010	27·37
185	900	41·75
191	760	38·09

[1]) Verslag koninkl. Akad. van Wetensch. 28. Dezbr. 1901, 350.

In den Figg. 11 und 12 werden die pt- und vt-Linien graphisch dargestellt.

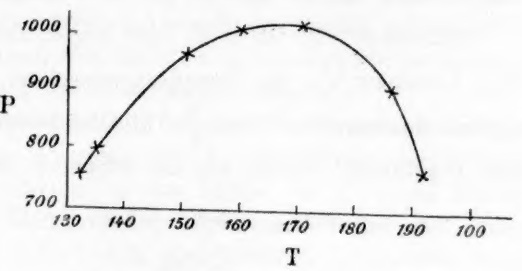


Fig. 11.
Maximum bei 170°.

Wir sehen, dass das Maximum in der pt-Kurve bei etwa 170° liegt, während das Minimum in der vt-Kurve bei 161° liegt. Das Maximum in Fig. 11 fällt also nicht auf dieselbe Temperatur wie das Minimum in Fig. 12.

Dass dies so sein muss, lässt sich leicht durch Anwendung der Gleichung $PV = RT$ beweisen. Differenzieren wir diese Gleichung: so bekommen wir:

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p},$$

oder:

$$\frac{dv}{dT} = \frac{v}{T}\left(1 - \frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)$$

Für das Minimum in der vt-Kurve ist $\frac{dv}{dT} = 0$, also:

$$1 - \frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 0,$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{T}.$$

Während also $\frac{dv}{dT} = 0$, hat $\frac{dp}{dT}$ einen positiven Wert. Im Maximum der Dampfspannungslinie ist:

$$\frac{dp}{dT} = 0, \text{ also: } \frac{dv}{dT} = \frac{v}{T}.$$

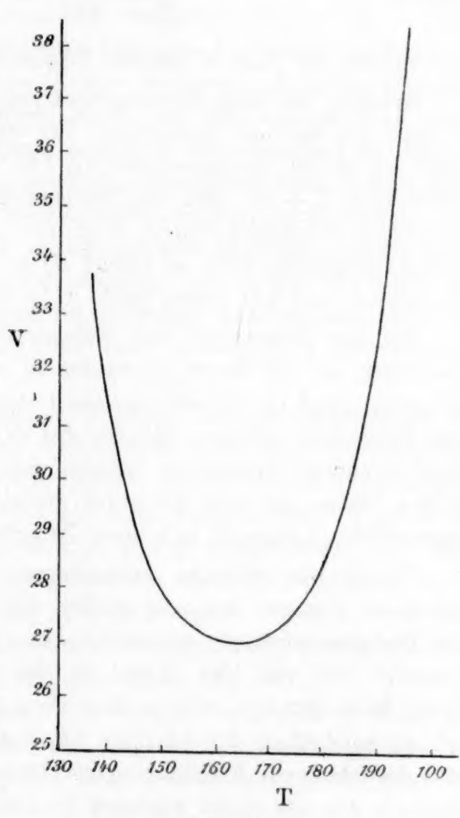


Fig. 12.
Minimum bei 161°.

Bei der Temperatur, bei welcher die Dampfspannungslinie ihr Maximum erreicht hat, ist also die vt-Linie steigend.

Schliesslich will ich noch kurz zeigen, dass der Wert für $\frac{dp}{dT}$ bei 161°, berechnet aus der Dampfspannungslinie, ganz gut übereinstimmt mit dem theoretischen Wert $\frac{p}{T}$. Für das Temperaturintervall 150—170° kann p gefunden werden aus der folgenden Interpolationsformel:

$$p = p_{150} + 5{\cdot}5\,(t - 150) - 0{\cdot}15\,(t - 150)^2,$$

für 161° folgt hieraus: $$\frac{dp}{dT} = 2{\cdot}2,$$

während: $$\frac{p}{T} = \frac{1000}{434} = 2{\cdot}3.$$

Fahren wir jetzt in unserer Besprechung von Fig. 10 fort.

Nehmen wir eine Zusammensetzung x_1 bei einem Volumen $x_1 v$, so sind wir bei der Temperatur, für welche das erste vx-Diagramm gültig ist, in dem Dreiphasendreieck bfe, und wir haben also nebeneinander $S_B + L + G$. Bei der Temperatur, für welche das zweite vx-Diagramm gezeichnet wurde, liegt der Punkt v_1 nicht mehr in dem Dreiphasendreieck, aber im Gebiet $S_B + G$; die Flüssigkeit ist also verschwunden, und wir haben festes B + Dampf übrig behalten.

Bei der Temperatur, mit welcher das dritte vx-Diagramm übereinstimmt, ist der Punkt v_1 wieder in ein Dreiphasendreieck zurückgekommen, und es hat sich also aus festem B + Dampf teilweise wieder eine Flüssigkeit gebildet. Bei der mit dem vierten vx-Diagramm übereinstimmenden Temperatur befindet sich der Punkt v_1 im Gebiet der fluiden Phase, lag aber bei etwas niedriger Temperatur im Gebiet der ungesättigten Lösungen mit ihren Dämpfen.

Wären wir hingegen ausgegangen von der Zusammensetzung x_2 bei einem Volumen $x_2 v_2$, so würden wir bei Steigerung der Temperatur das Dreiphasendreieck verlassen haben, in das Gebiet für $S_B + G$ gekommen und von hier direkt in das Gasgebiet übergegangen sein. Etwas Retrogrades, wie in dem eben erwähnten Fall, tritt hier nicht auf, da v_2 oberhalb der vt-Linie bb_4 liegt. Es lässt sich leicht ersehen, dass die retrograde Erscheinung vorkommen wird bei Zuständen, welche oberhalb der aus einem gewissen Punkte f (zwischen f_0 und f_4) an der vt-Kurve bb_4 gezeichneten Tangente, unterhalb desjenigen Teiles der Linie bb_4, welcher zwischen dem Berührungspunkte und dem Punkte d

und links von der Linie $f_0 E$ liegt, welche den Punkt f_0 mit dem eutektischen Punkte E verbindet.

Wie ich schon in einer frühern Abhandlung (Verslag koninkl. Akad. 30. Jan. 1904) betonte, lassen sich die von Centnerszwer[1]) beobachteten retrograden Erscheinungen auf diese Weise erklären.

Betrachten wir weiter den Fall, bei dem die Zusammensetzung x_3 und das Volumen v_3 ist, so gehen wir bei Steigerung der Temperatur aus dem Dreiphasendreieck in das Gebiet für $L + S_B$ hinüber, wobei der Dampf also verschwindet. Steigern wir nun die Temperatur noch weiter, so gehen wir aus dem Gebiet $L + S_B$ direkt in das Gasgebiet hinüber, ebenso wie wir bei dem Zustand $x_2 v_2$ aus dem Gebiet $S_B + G$ in das Gasgebiet hinübergingen. In den übrigen Fällen findet nichts Besonderes statt; nur will ich noch darauf aufmerksam machen, dass bei Systemen von der Grundform Fig. 10 die kritische Erscheinung nur an ungesättigten Lösungen beobachtet werden kann.

Für Systeme von dem Typus Äther—Anthrachinon ist Fig. 13 gültig. Der Unterschied zwischen dieser Figur und der vorigen liegt hierin, dass von niedrigen Temperaturen kommend die vt-Linien für den gesättigten Dampf und für die gesättigte Flüssigkeit sich immer näher kommen und endlich bei p kontinuierlich ineinander übergehen. Bei q wiederholt sich das Vorige in umgekehrter Ordnung. Links von p und rechts von q haben wir hier dasselbe wie in Fig. 10; bei p und q aber sehen wir etwas Besonderes auftreten, nämlich dies, dass hier die kritische Erscheinung an einer eben gesättigten Lösung beobachtet werden kann.

Weiter haben wir in Fig. 10 gesehen, dass die Reihenfolge der Zustände $L + S_B + G \rightarrow S_B + G \rightarrow G$ dann auftreten konnte, wenn die Zustände oberhalb der Linie $b b_4$ lagen. In Fig. 13 findet dies nicht nur oberhalb der Linien $e p$ und $q e_3$ statt, sondern auch zwischen den Zusammensetzungen, den Punkten p und q entsprechend bei jedem beliebigen Volumen, weil das Gebiet für $S_B + G$ zwischen p und q kontinuierlich in das Gebiet für $S_B + L$ übergeht. Deshalb wird diese Erscheinung bei einem System von dem Typus Fig. 13 viel öfter auftreten, als bei einem System von dem Typus Fig. 10.

Der regelmässige Übergang $L + S_B + G \rightarrow L + G \rightarrow G$ ist hier also nur möglich bei innerhalb der vt-Linie $e e_1 p e_1 e$ liegenden Zuständen. Weiter liegt noch ein sehr wesentlicher Unterschied von dem Falle Fig. 10 erstens in dem Umstand, dass wir hier bei einem

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1903, 799.

Zustande v_1 plötzlich aus dem Gebiet $L + S_B + G$ in das Gasgebiet hinübergehen, und zweitens, dass bei einem Zustand, ein wenig reicher an B als v_2, gerade in dem Augenblick, wenn alles feste B

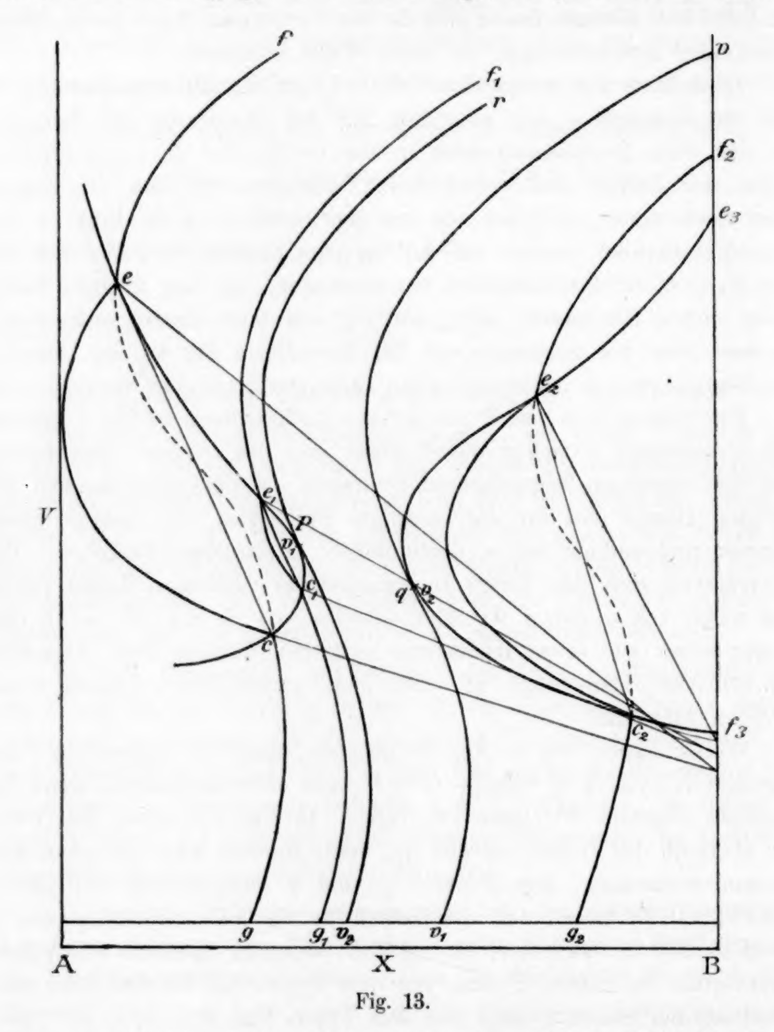


Fig. 13.

sich verflüchtigen würde, sich eine gesättigte Lösung bildet, welche sofort nach ihrer Entstehung ihre kritische Temperatur erreicht.

Aus Fig. 13 geht hervor, dass, wenn wir von einer Zusammensetzung und von einem Volumen ausgingen, mit welchen der Punkt q erreicht werden kann, der Übergang $L + S_B + G \rightarrow S_B + G$ bei einer niedrigern Temperatur stattfindet als die ist, welche mit dem Punkte p

übereinstimmt, so dass die Punkte p und q nicht in einem Versuch bestimmt werden können, was zu erwähnen eigentlich überflüssig ist.

Die Kurven $v_2 p r$ und $v_1 q v$, welche die molekularen Volumina und Zusammensetzungen der fluiden mit festem B koexistierenden Phasen andeuten, haben ebenso wie die korrespondierenden Kurven, welche sich in der unmittelbaren Nähe von p und q befinden, zwei vertikale Tangenten, woraus sich auf die retrograde Erstarrung schliessen lässt.

Zum Schlusse noch einige Bemerkungen über die Bestimmung der Faltenpunkts- oder kritischen Temperaturen binärer Gemische[1]).

Die kritische Erscheinung bei binären Gemischen kann bekanntlich nur beobachtet werden, wenn gerade bevor das Gebiet $L + G$ verlassen wird, ebenso viel Flüssigkeit als Dampf anwesend ist, oder mit andern Worten, das Volumen gleich dem Faltenpunktsvolumen ist[2]) (siehe Fig. 10). In diesem Falle treten wir bei dem Faltenpunkt P in das Gasgebiet. Jede Konzentration erfordert dazu im allgemeinen ein anderes Volumen. Ist das Volumen grösser oder kleiner als das Faltenpunktsvolumen, so tritt keine kritische Erscheinung auf. Im ersten Falle kommen wir auf den Gaszweig der Binodalkurve, und demzufolge findet bei langsam steigender Temperatur ein völliges Verflüchtigen der Flüssigkeit statt; das Volumen der Flüssigkeit wird immer kleiner und verschwindet in dem untern Teil des Rohres. Im zweiten Falle kommen wir auf den Flüssigkeitszweig der Binodalkurve, und schliesslich füllt sich das ganze Rohr mit Flüssigkeit.

Nur bei dem Faltenpunktsvolumen bemerken wir, auch bei sehr langsamer Steigerung der Temperatur, einen plötzlichen Übergang aus dem Gebiet $L + G$ in das Gasgebiet, infolge der Identität der Flüssigkeits- und Gasphasen. Man kann aber auch bei andern Volumina Erscheinungen beobachten, welche viel Ähnlichkeit haben mit den kritischen, aber das ist nur darauf zurückzuführen, dass man die Temperatur vor dem Eintreten des Gleichgewichts zu schnell steigen lässt.

Während bei einem einzelnen Stoffe die Faltenpunktstemperatur die höchste ist, ist dies bei binären Systemen nicht der Fall. Die höchste Temperatur wird sich bei einem binären System, bei dem Volumen des kritischen Berührungspunktes R zeigen, also bei einem Volumen, das grösser ist als das Faltenpunktsvolumen (siehe Fig. 9). Bei noch grössern Volumina wird die Flüssigkeit wieder bei niedrigern Tem-

---

[1]) Verslag koninkl. Akad. 30. Jan. 1904.

[2]) Der Einfluss der Schwere ist hier ausser acht gelassen.

peraturen verschwinden, so dass die Temperatur, bei welcher alle Flüssigkeit verschwunden ist, und welche Taupunkt genannt wird, von dem Faltenpunktsvolumen bis zu grössern Volumina einen Maximumwert durchläuft. Ist das Volumen kleiner als das Faltenpunktsvolumen, so füllt sich das Röhrchen ganz mit Flüssigkeit; dann ist aber die Temperatur, bei welcher dies geschieht, immer niedriger als die Faltenpunktstemperatur.

Experimenteller Teil.

Um die besprochenen Erscheinungen an einem Beispiel zu prüfen, habe ich als Stoffe A und B Äther und Anthrachinon gewählt. Die kritische Temperatur von Äther ist 193°, also ziemlich niedrig, und auch der kritische Druck ist nicht hoch, nämlich $\pm$ 36 Atmosphären. Es ist klar, dass diese zwei Umstände das Experiment sehr erleichtern. Anthrachinon wählte ich, weil dieser Stoff sich sehr wenig in Äther löst, sein Schmelzpunkt (283°) über der kritischen Temperatur von Äther liegt, und er bei seinem Schmelzpunkte noch sehr stabil ist.

Die Versuche wurden mit 5 cm langen dickwandigen Röhrchen angestellt, die mit abgewogenen Quantitäten Äther und Anthrachinon beschickt wurden. Der Äther war alkohol- und wasserfrei; das Anthrachinon war aus Eisessig umkristallisiert worden. Die mit Äther und Anthrachinon beschickten Röhrchen wurden zugeschmolzen, indem sie sich in einem Bade von — 80° (festes CO_2 + Alkohol) befanden und dann in ein Luftbad mit Glimmerfensterchen aufgehängt. In diesem Luftbade war eine Vorrichtung angebracht worden, welche, von einem Motor getrieben, die Röhrchen in fortwährend schaukelnder Bewegung hielt. Die Temperatur des Bades konnte innerhalb 1° konstant gehalten werden.

Zur Bestimmung der Löslichkeitskurve wurde die Temperatur beobachtet, bei welcher genau alles Anthrachinon sich aufgelöst hatte. Zur Bestimmung der Faltenpunktskurve wurde bei sehr langsamem Fallen oder Steigen der Temperatur die Temperatur notiert, bei welcher Nebelbildung eintrat, resp. verschwand. Das Mittel der beiden Temperaturen wurde in der graphischen Darstellung aufgezeichnet. Das Volumen der Flüssigkeit wurde so gewählt, dass gerade, wenn die kritische Temperatur erreicht worden war, ungefähr die Hälfte des Röhrchens mit Flüssigkeit gefüllt war[1]).

---

[1]) Diese Bestimmungen sind später genauer ausgeführt.

Da bei diesen Versuchen nur die Lösungs- und kritischen Temperaturen bestimmt wurden für Gemische einer bestimmten Konzentration, so lässt sich hieraus natürlich nur ein tx-Diagramm darstellen, welches in Fig. 14 gegeben wird[1]).

Die Zusammensetzung ist hier angegeben in Prozenten Anthrachinon auf 1 Mol Zusammensetzung.

Der Punkt p liegt bei 203° und bei der Zusammensetzung 0·015 oder ± 4% Anthrachinon. Der Punkt q bei 247° und bei der Zusammensetzung 0·13 oder ± 30% Anthrachinon.

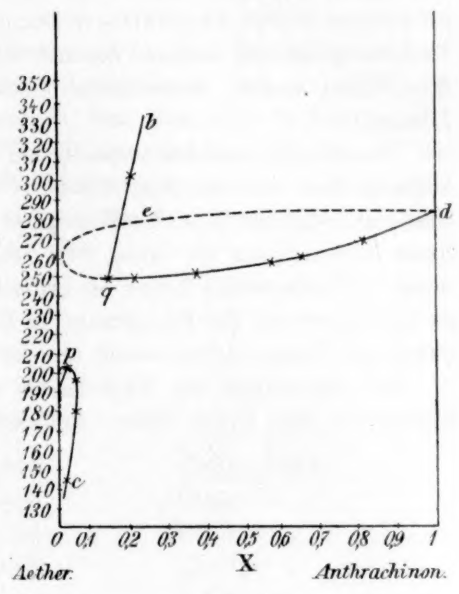


Fig. 14.

Sehr interessant kam es mir vor zu untersuchen, ob es möglich wäre, Punkte des metastabilen Teiles der Faltenpunktskurve zu bestimmen. Es ist mir auch wirklich gelungen, zwischen den Temperaturen t_2 (203°) und und t_3 (247°) eine Lösung zu bekommen, welche, wie schon früher erwähnt, übersättigt war. Ein mit 6% Anthrachinon und 94% Äther beschicktes Röhrchen wurde im Luftbad erhitzt. Da die erste kritische gesättigte Lösung nur 4% Anthrachinon enthält, wurde nun der Punkt p nicht erreicht, es fand aber die Umsetzung $S_B + L + G \rightarrow G + S$ statt, und zwar bei einer Temperatur, die ein wenig unter 203° lag. Bei weiterer Erhitzung ging immer mehr Anthrachinon in Dampf über, und am Ende war alles Gas. Liess ich nun die Temperatur ziemlich schnell fallen, so setzte sich kein festes Anthrachinon ab, was normal gewesen wäre, aber es trat bei 211° ein Nebel auf, und es bildete sich eine übersättigte Lösung. Als ich darauf die Temperatur langsam weiter fallen liess, blieb die Lösung noch über ein Temperaturintervall von 6° bestehen. Bei 205° trat plötzlich eine Umsetzung ein, bei welcher die Lösung in festes Anthrachinon und Dampf überging, und der metastabile Zustand aufgehoben wurde. Bei einer noch weiter fortge-

[1]) Von der punktierten Dampflinie wird in der zweiten Mitteilung die Rede sein.

setzten Abkühlung trat ein wenig unterhalb 203°, die erste kritische Temperatur der gesättigten Lösung, noch einmal Nebelbildung ein, und zum zweiten Male entstand eine Flüssigkeit; nun aber war diese Flüssigkeit ein stabiler Zustand. Diese Erscheinung weist darauf hin, dass auch an festem Stoffe übersättigte Dämpfe möglich sind, welche zu ihrer Umsetzung in den stabilen Zustand einen Umweg wählen, und zwar über einen andern metastabilen Zustand, nämlich eine übersättigte Lösung.

Denselben Versuch wiederholte ich mit einer grössern Anthrachinonkonzentration; nun trat freilich bei 216° Nebelbildung ein, jedoch bevor sich eine sichtbare Quantität Flüssigkeit gebildet hatte, setzte sich schon festes Anthrachinon ab. Diese zwei Temperaturen konnten zur Bestimmung des metastabilen Teiles der kritischen Kurve keine Dienste leisten, da zufälligerweise der Dampfraum im Röhrchen zu gross war. Die beobachteten Temperaturen waren also keine kritischen Temperaturen.

Bei Fortsetzung des Experiments ergab sich, dass die folgenden Systeme zu dem Typus Äther—Anthrachinon gehören:

Äther—HgJ_2:	Zersetzung.
„ —$AgNO_3$:	Explosion.
„ —KNO_3:	geringe Zersetzung.
„ —CdJ_2:	Zersetzung.
„ —KJ:	„
„ —Alizarin:	

Ammoniak—Anthrachinon (Centnerszwer).

Weiter gehören hierzu wahrscheinlich die Systeme: Alkohol + KJ, KBr, $CdCl_2$ und $CS_2 + J_2$ von Hannay und Hogarth und $CO_2 + J_2$ von Villard.

Zu dem Falle, wo die Dreiphasenlinie unterhalb der Faltenpunktskurve liegt, gehören die Systeme:

Äther—Anthracen,
„ —p-Oxybenzoesäure,
„ —Borneol,
Äthylacetat—Anthrachinon,
Aceton—Anthrachinon.

Die Versuche werden in quantitativer Richtung mit der Cailletetschen Pumpe fortgesetzt.

Die hier erwähnten Resultate ermöglichten es mir, ein Paar in der Literatur vorkommende dunkle Punkte ein wenig zu erläutern. Aus den

Versuchen von Walden und Centnerszwer[1]) über die Löslichkeit von KJ in flüssigem SO_2 bis 96° ergibt sich, dass die Löslichkeit nach dem Verschwinden der zwei Flüssigkeitsschichten, welche zwischen 77·3° und 88° existenzfähig sind, abnimmt und bei 96° den kleinen Betrag von 0·58 Mol-$^0/_0$ KJ erreicht.

Auf Grund dieser Tatsache lassen sie in ihrer Zeichnung die Löslichkeitskurve unter 100° auf der t-Achse enden, wie es in Fig. 15 gezeichnet worden ist. Es ist deutlich, dass dies nicht im Einklang ist mit der obigen Theorie. Das Weiterführen der Löslichkeitskurve bis zur t-Achse ist gewiss fehlerhaft. Höchstwahrscheinlich tritt bei SO_2 und KJ dieselbe Erscheinung auf wie bei Äther und Anthrachinon;

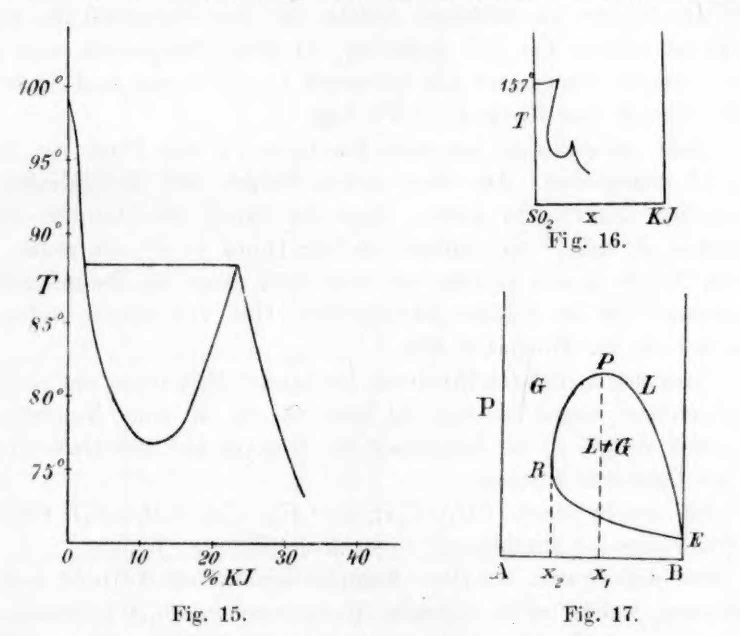


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

die Figur mag ein wenig abweichen, die Grundform aber wird dieselbe sein[2]). Es ist deshalb auch nicht unwahrscheinlich, dass man bei Fortsetzung der Löslichkeitskurve bis zu höhern Temperaturen wieder eine Steigerung der Löslichkeit beobachten wird, so dass der Verlauf bis zur ersten kritischen Temperatur der gesättigten Lösung etwa sein wird, wie es in Fig. 16 gezeichnet ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 456 (1903).

[2]) Für die Systeme $SO_2 + RbJ$ und $SO_2 + NaJ$ gilt dasselbe: Diese Zeitschr. **39**, 552 (1902).

Weiter sind seit 1880 zahlreiche Versuche angestellt worden, welche darauf hinweisen, dass Gase bei Temperaturen über ihrer kritischen Temperatur Flüssigkeiten und feste Stoffe lösen können[1]). So fand Villard z. B., wenn er bei gewöhnlicher Temperatur (17°) Sauerstoff bis + 200 Atmosphären in ein Rohr mit Brom presste, dass letzteres sich viel stärker verflüchtigte, als es in Übereinstimmung mit der Dampfspannung bei der beobachteten Temperatur war. Dies konnte beobachtet werden, da während der Zusammenpressung des Sauerstoffs die Farbe des Dampfes immer dunkler wurde, und weil bei Abnahme des Druckes sich an der Wand Brom in Tropfen absetzte.

Bakhuis Roozeboom[2]) hat diese Erscheinung schon erklärt auf Grund der px-Schlinge, welche für das obenerwähnte System Sauerstoff—Brom bei 17° gültig ist, da diese Temperatur weit über der kritischen Temperatur von Sauerstoff (— 111°) und auch über dem Schmelzpunkt von Brom (— 7·3°) liegt.

Diese px-Schlinge hat nach Hartmann[3]) eine Form wie die in Fig. 17 angegebene. Aus dem starken Steigen und Zurücklaufen der Dampflinie ERP geht hervor, dass der Druck des Dampfes von B zwischen R und P viel grösser als der Druck in E sein muss. Obgleich Erhöhung des Druckes an sich auch schon die Dampfspannung vergrössert, ist der Einfluss komprimierter Gase viel grösser, indem das Gas sich in der Flüssigkeit löst.

Dass man hier durch Erhöhung der Sauerstoffspannung ein völliges Verflüchtigen erreichen kann, ist klar, da wir bei einer Konzentration zwischen x_1 und x_2 bei Steigerung des Druckes aus dem Gebiet $L + V$ in das Gasgebiet kommen.

Bei den Systemen $CH_4—C_2H_5Cl$, $CH_4—CS_2$, $CH_4—C_2H_5OH$ fand Villard dieselbe Erscheinung in noch deutlicherer Weise.

Bei dem System Äthylen—Kampfer beobachtete Villard eine Erscheinung, welche er in folgender Weise beschreibt: „Si la pression est faible, il prend directement l'état gazeux; vers 150 atmosphères la partie non dissoute se liquéfie et augmente de volume. Ce liquide se dissout en suite dans l'éthylène si on élève la pression et devient miscible avec le gaz vers 150 (?) atmosphères.“ Aus dieser nicht sehr deutlichen Beschreibung der beobachteten Erscheinungen folgt, dass für das System Äthylen—Kampfer bei der Temperatur 17° (diese war die Beobachtungs-

---

[1]) Hannay und Hogarth, Proc. Roy. Soc. **30,** 178 (1880). — Villard, Journ. Phys. Chem. (3) **3** (1894). — Wood, Phil. Mag. **41,** 423 (1896).

[2]) Die heterogenen Gleichgewichte **2,** 99.

[3]) Journ. Phys. Chem. **5,** 425 (1901).

temperatur Villards) nachstehende px-Figur 18 gültig ist, wenn man sich die retrograde Erstarrung, durch ge angegeben, weg denkt.

Haben wir eine Totalzusammensetzung x_1, so ist unterhalb des Druckes p_1 alles Gas. Bei p_1 treten wir in das Gebiet $S_B + G$, und es setzt sich also festes B ab. Die Quantität von festem B wird bei Steigerung des Druckes grösser, bis der Druck p_2 geworden ist, wo $S_B + G$ sich teilweise in eine Flüssigkeit umsetzt, so dass wir nebeneinander festes B (f), gesättigte Flüssigkeit (c) und den koexistierenden Dampf (e) bekommen.

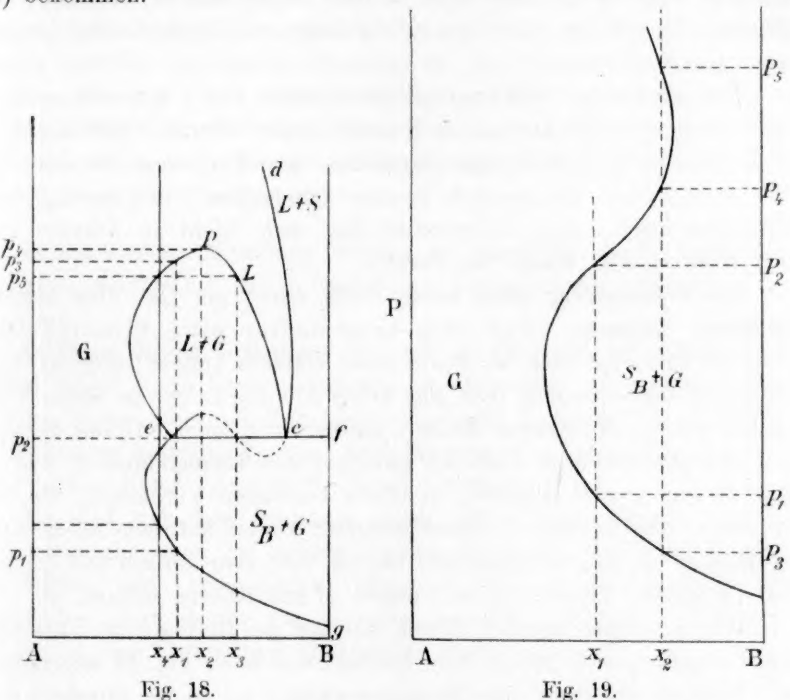


Fig. 18. Fig. 19.

Bei noch höherm Drucke kommen wir in das Gebiet $L + V$; der feste Stoff ist also verschwunden. Die Flüssigkeit nimmt bei einer weitern Steigerung des Druckes erst an Volumen zu — danach ab, bis wir bei einem Drucke p_3 in das Gasgebiet eintreten, und also alle Flüssigkeit unten im Rohre verschwunden oder verdampft ist. Wäre die Totalzusammensetzung x_2 gewesen, so wäre der Umwandlungs- oder kritische Punkt P erreicht, d. h. beim kritischen Drucke wäre ein plötzlicher Übergang aus dem Gebiet $L + V$ in das Gasgebiet beobachtet worden, indem gerade zuvor ebenso viel Flüssigkeit als Gas anwesend war.

Bei einer Totalzusammensetzung x_3 würden wir, das Gebiet $L + V$

durchlaufend, fortwährend eine Zunahme der Flüssigkeit bemerkt haben, und bei dem Drucke p_5 würden wir in das Gebiet der Flüssigkeit gekommen sein, wenn gerade zuvor das Rohr fast ganz mit Flüssigkeit gefüllt war.

Auch bei festen Stoffen konnte Villard ein Steigen des Partialdruckes beobachten. Durch einen Sauerstoffdruck von ± 100 Atmosphären wurde der Dampfdruck von Jod merklich vergrössert, während mit Wasserstoff erst bei 200—300 Atmosphären eine merkbare Erhöhung eintrat. Methan löst bei ± 300 Atmosphären beträchtliche Quantitäten Kampfer und Paraffin auf, sogar in dem Grade, dass bei Abnahme des Druckes die gelösten Stoffe gegen die Rohrwand in sichtbaren Quantitäten auskristallisieren.

Äthylen löst bei 300 Atmosphären ziemlich viel J auf, welches sich bei Verringerung des Druckes in Kristalle absetzt. Paraffin löst sich stark in Äthylen auf, so stark sogar, dass man es unter einem Drucke von 150 Atmosphären in ziemlich grossen Quantitäten vollständig verflüchtigen kann. Auch Stearinsäure löst sich leicht in Äthylen auf, aber nicht in dem Masse wie Paraffin.

Die Verdampfung eines festen Stoffs durch ein Gas über seinem kritischen Zustande, ohne dass intermediär eine Flüssigkeitsphase auftritt, hat man bis heute nicht erklären können; dies ist dem Umstande zuzuschreiben, dass man keine Ahnung hatte von einem Verhalten, wie es das System Äther—Anthrachinon zeigt. Dieses System sagt uns nämlich, dass wenn wir zwischen den Temperaturen t_2 und t_3 (Fig. 2) von $A + B$ ausgehen, in einem beliebigen Verhältnis, wir bei Steigerung des Druckes nie eine Flüssigkeit werden auftreten sehen. Die px-Figuren in diesem Temperaturintervall sind sehr einfach und deuten nur die fluiden Phasen, die mit festem B koexistieren können, an.

Wie wir schon gesehen haben, hat der px-Durchschnitt zwischen den Temperaturen t_2 und t_3 eine Gestalt, wie es in Fig. 19 angegeben ist. Nehmen wir dann eine Zusammensetzung x_1, so ist unterhalb des Druckes P_1 alles gasförmig oder in dem flüssigen Zustande; bei p_1 kommen wir in das Gebiet von $S_B + G$, und es setzt sich also festes B ab. Dieses war der Anfangszustand bei den Versuchen von Villard. Bei Steigerung des Druckes setzt sich anfangs noch mehr festes B ab, aber von dem Punkte, wo die Kurve nach rechts zu verlaufen anfängt (Berührungspunkt der vertikalen Tangente), geht der feste Stoff B wieder allmählich in Dampf über, bis bei dem Drucke p_2 alles wieder verflüchtigt ist[1]). Diese Erscheinung ist die schon erwähnte retrograde

[1]) Meiner Überzeugung nach muss sich vorher eine feste Lösung vom Gase in dem festen Stoffe gebildet haben. Später komme ich auf diesen Gegenstand zurück.

Erstarrung. — Wie aus der Figur ersichtlich, bringt die eigentümliche Form dieser px-Linie die Möglichkeit mit, dass sich bei einer bestimmten Zusammensetzung x_2 z. B. die Erscheinung der retrograden Erstarrung wiederholt, und dass sich zum zweiten Male nämlich bei p_5 festes B absetzt.

Wo es also Villard gelang, feste Stoffe durch Kompression eines Gases, welches sich oberhalb seines kritischen Zustandes befand, zu verflüchtigen, und zwar, ohne dass intermediär eine flüssige Phase auftrat, da ist es sehr wahrscheinlich, dass das untersuchte System zu dem Typus Äther—Anthrachinon gehört. Es muss hier aber noch erwähnt werden, dass bei retrograder Erstarrung im gewöhnlichen Falle (Fig. 3), wie Fig. 18 zeigt, auch dort durch Kompression totale Verdampfung des festen Stoffs erhalten werden kann (Zusammensetzung x_4), aber dann wird sich bei höherm Drucke wieder Flüssigkeit bilden. Dieser Fall ist aber noch nicht beobachtet. —

In der zweiten Mitteilung werden die Resultate zur Beschreibung gelangen, welche bei der quantitativen Untersuchung erhalten worden sind.

In einer dritten Mitteilung will ich die Systeme besprechen, auf welche meine neuen Untersuchungen sich erstrecken. Sie gehören auch zu dem Typus Äther—Anthrachinon, aber sind komplizierter, weil hier Verbindungen auftreten können. Sehr interessant in dieser Hinsicht sind die Systeme Metall—Sauerstoff, Metall—Wasserstoff.

Es wird sich dabei vielleicht meine schon lange gehegte Vermutung bestätigen, dass bei solchen Systemen immer eine feste Lösung der Bildung der Verbindungen vorangeht, und dass oft bei geeigneten Umständen, hier ebenso wie es schon anderswo gefunden, eine feste Lösung in eine Verbindung übergeführt werden kann.

Am Schluss dieser ersten Mitteilung sei noch erwähnt, dass, wie van der Waals[1]) vor kurzem bewies, die Dreiphasenlinie dicht bei dem Tripelpunkt die Richtung der Schmelzlinie hat. Betrachten wir ein binäres System der Stoffe A und B, und gilt für den Stoff B, was meistens der Fall ist, $v_e > v_s$ (der Stoff dehnt sich beim Schmelzen aus), so hat nach van der Waals die Dreiphasenlinie folgende Gestalt (Fig. 20)[2]). Die Dreiphasenlinie dehnt sich also noch oberhalb des Schmelzpunkts des Stoffs B aus, oder mit andern Worten, der Schmelz-

[1]) Loc. cit. [2]) Absichtlich ist hier stark übertrieben.

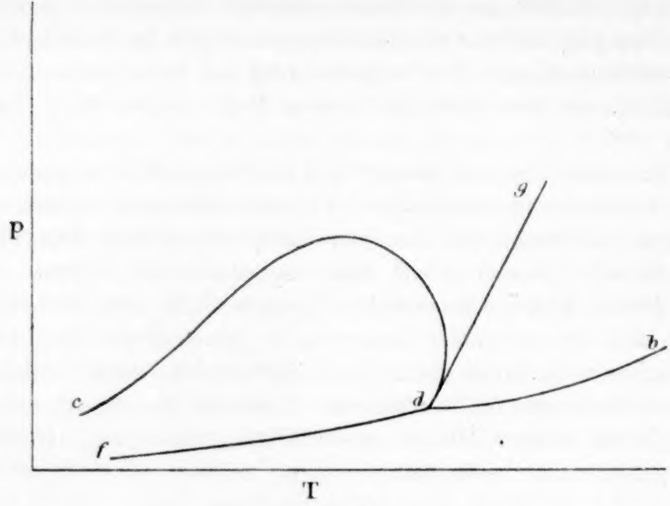


Fig. 20.

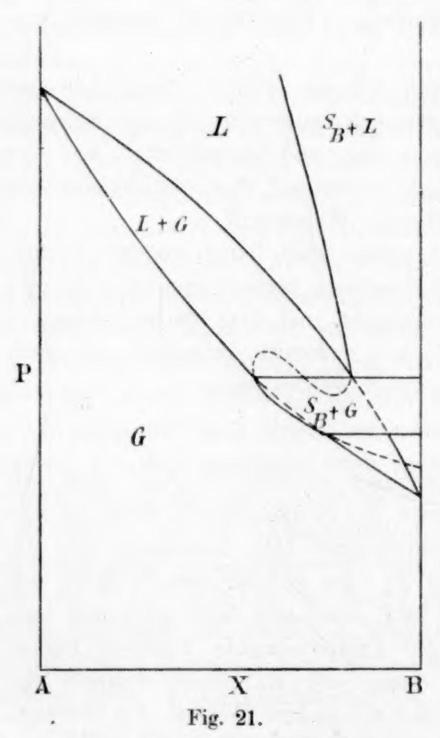


Fig. 21.

punkt von B wird durch Zufügung sehr kleiner Quantitäten von A anfangs erhöht und später erniedrigt.

Um das Eigentümliche dieser Erscheinung deutlich hervortreten zu lassen, habe ich in Fig. 21 den px-Durchschnitt verzeichnet für eine Temperatur, die etwas oberhalb des Schmelzpunkts von B liegt. Man ersieht hieraus, dass das Flüssigkeit-Dampfgebiet vom Gebiet für $S_B + G$ unterbrochen ist. Das Gebiet $S_B + G$ nimmt nach höhern Temperaturen schnell in Grösse ab und ist bald ganz verschwunden. Hier werden, wie aus der Figur ersichtlich, bei konstanter Temperatur sehr eigentümliche retrograde Erscheinungen sich realisieren lassen. Auch auf diesen Gegenstand hoffe ich später noch zurückzukommen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Theorie gegeben für den Fall, dass die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet. —

Die vorläufigen Untersuchungen an dem System Äther—Anthrachinon, haben schon in groben Zügen die Bestätigung dieser Theorie geliefert; in der zweiten Mitteilung wird sich eine vollkommene Bestätigung finden lassen. —

Einige in der Literatur vorkommende dunkle Punkte wurden im Lichte dieser Theorie betrachtet und aufgeklärt. —

Die hier aufgestellten theoretischen Betrachtungen eröffnen ein neues Gebiet der physikalisch-chemischen Forschung, welche bei Ausbreitung über Systeme, wobei auch Verbindungen auftreten können, sehr interessante Resultate verspricht.

Amsterdam, Anorg. Laboratorium der Universität, September 1904.

Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen".

Von

F. W. Küster.

(Mit 3 Figuren im Text).

(4. Mitteilung[1]))

Das Verdampfen der isomorphen Mischungen von p-Dichlorbenzol mit p-Dibrombenzol.

Nach Versuchen von **Georg Dahmer**.

Es liegen schon zahlreiche Experimentaluntersuchungen vor über Gleichgewichte, die sich zwischen kristallisierten isomorphen Mischungen und Lösungen einstellen, nichtsdestoweniger ist die Sicherheit der Schlüsse, die man aus den Resultaten dieser Untersuchungen hat ziehen können, eine nur geringe, die Schlüsse sind vielfach sogar direkt widersprechende gewesen. Es liegt das in erster Linie daran, dass die Wahl der untersuchten Systeme grösstenteils eine wenig glückliche war, indem ganz überwiegend Gemische isomorpher Salze in Berührung mit wässeriger Lösung gewählt wurden, wodurch ganz unnötig eine grosse Unsicherheit in der Deutung der Resultate herbeigeführt wurde; denn wenn die Ionenbildung an sich schon eine sehr beträchtliche Komplikation ist, so haben uns Arbeiten der letzten Jahre immer mehr gezeigt, dass wir über die Konstitution von wässerigen Lösungen mehr als zweiioniger Salze im Grunde recht herzlich wenig wissen, jedenfalls viel weniger, als es für den hier vorliegenden Zweck durchaus erforderlich ist.

Anderseits sind die Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Mischungen von Nichtelektrolyten bisher sehr wenig studiert, aber auch in den schon untersuchten und etwa noch dazukommenden Fällen bleibt immer noch die Möglichkeit bestehen, dass das Lösungsmittel, wie ja viele

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **13,** 445—458 (1894); **17,** 357—373 (1895); **50,** 65—80 (1904).

Chemiker annehmen, und wie in manchen Fällen auch sehr wahrscheinlich gemacht ist, mit den Molekeln der gelösten Stoffe Komplexe bildet und so Komplikationen herbeiführt. Um auch diese Möglichkeit auszuschliessen, hat der eine von uns schon vor Jahren[1]) begonnen, die Dampfbildung aus isomorphen Mischkristallen zu studieren, da hier die Sicherheit zu erreichen war, dass die verdampften Stoffe in der Dampfphase als einzelne, freie Molekeln in Rechnung gesetzt werden durften.

Schon die ersten Versuche in der angegebenen Richtung zeigten, dass hier grosse experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, und äussere Verhältnisse[2]) unterbrachen bald die Arbeit auf Jahre, die dann erst im Jahre 1900[3]) wieder in Angriff genommen werden konnte. Im Sommer 1903 wurde der experimentelle Teil zu Ende geführt[4]), was wir im Hinblick auf eine inzwischen erschienene Arbeit ähnlichen Inhalts hier anführen möchten[5]). Wir haben mit der Veröffentlichung der Messungsresultate bis jetzt gezögert, da noch eine jetzt auf unbestimmte Zeit verschobene Erweiterung der Arbeit geplant war.

Als Material für unsere Untersuchung wählten wir *p*-Dichlorbenzol und *p*-Dibrombenzol, die sich leicht in beliebiger Menge und ausgezeichneter Reinheit herstellen lassen, scharf analysierbar sind, grosses Kristallisationsvermögen besitzen, eine vollständige isomorphe Mischungsreihe bilden[6]) und schon beträchtlich unter dem Siedepunkt eine genügende Dampfspannung besitzen. Beide Stoffe wurden mehrfach aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, einige Male destilliert und dann noch einige Male umkristallisiert. Diese langanhaltende Reinigung ist nötig, um von der Darstellung (mit Jod als Katalysator) anhaftende Jodverbindungen zu beseitigen, denn nur mit absolut reinen Stoffen kann man auf brauchbare Resultate rechnen.

Die Arbeitsweise bestand darin, dass ein im Thermostaten gelegener, durch Wasser abgesperrter, lufterfüllter Raum mit den Dämpfen der

---

[1]) Noch in Marburg, Anfang 1896.

[2]) Meine Übersiedelung nach Göttingen in das Laboratorium Nernsts.

[3]) Zunächst durch meinen damaligen Assistenten Dr. v. Steinwehr, später, Anfang 1902, durch Dr. Dahmer. Erst der unermüdlichen Geduld und vollen Hingebung des letztern gelang es, die experimentellen Schwierigkeiten so weit zu überwinden, dass sichere Messungen erlangt wurden, nachdem fast ein Jahr lang alle Arbeit erfolglos geblieben war. Deshalb möchte ich auch an dieser Stelle meinem frühern Mitarbeiter nochmals für seine schliesslich so erfolgreiche Unterstützung danken.

[4]) Durch G. Dahmer, der Clausthal im August 1903 verliess.

[5]) Vergl. A. Speranski, Diese Zeitschr. **46**, 70 (Dezember 1903).

[6]) Siehe diese Zeitschr. **50**, 65ff. (1904).

fraglichen Stoffe gesättigt wurde. Die dampferfüllte Luft wurde dann zum Zwecke der Analyse durch ein glühendes, mit Kalk gefülltes Verbrennungsrohr gesaugt. Die Analyse ergab den Gesamtdruck und die Partialdrucke der Komponenten.

Apparat.

Der Apparat zur Bildung und Analyse gesättigten Dampfes aus den isomorphen Mischungen bestand in der Hauptsache aus drei Teilen, aus einer in einem Ostwaldschen Thermostaten stehenden tubulierten Glasglocke, in welcher die Verdampfung erfolgte, aus einer in einem Volhardschen Verbrennungsofen zum Glühen erhitzten, mit Calciumoxyd gefüllten Verbrennungsröhre, in welcher die organischen Halogenverbindungen in Halogencalcium übergeführt wurden, und aus einem Aspirator, welcher die mit den Dämpfen gesättigte Luft aus der Glocke des Thermostaten durch die Verbrennungsröhre hindurchsaugte und zu messen gestattete.

Der Verdampfungsraum ist der wichtigste Teil des Apparats. Seine schliessliche Form ist das Resultat monatelanger, zunächst resultatloser Versuchsreihen; in den zuerst gewählten Konstruktionen waren die Fehlerquellen verborgen, die lange Zeit die Resultate unbrauchbar machten. Die folgende Form genügte schliesslich den Anforderungen (vgl. die Abbildung Fig. 1).

In einem etwa 40 Liter fassenden Ostwaldschen Thermostaten steht auf einigen Bleiklötzen eine tubulierte Glasglocke *Gl* von 10 Litern Inhalt. Damit sie in dem Wasser nicht emporschwimmt, ist sie in ihrem untern Teile von einem Bleimantel *Bl* umgeben, für welchen man zweckmässig flachgeschlagene Wasserleitungsröhren verwendet. Um die hierdurch recht schwer gewordene Glocke bei entleertem Thermostaten sicher emporheben zu können, ohne die in ihr und um sie verlaufenden dünnen Glasröhren zu verschieben oder zu zerbrechen (was anfangs mehrfach passierte), ist die Glocke an einen in die Zimmerdecke eingeschraubten Flaschenzug gehängt.

Im obern Teile der Glocke steht auf einem Messingdreifuss *Dr* eine kleine Glasschale *Sch* mit der zu verdampfenden Substanz *S*. In den Tubus der Glocke ist mit Hilfe eines Kittes aus Glycerin und Bleiglätte ein durchbohrter Kork K_1 eingekittet, dessen Unterseite mit geschmolzenem Schwefel überzogen wird, um die Einwirkung der Wasserdämpfe auf ihn und die Absorption der Substanzdämpfe durch ihn zu verhindern. Durch den Kork geht ein Glasrohr Gr_1, das von einem bedeutend weitern Glasrohr Gr_2 konzentrisch umgeben ist. Durch das innere Glas-

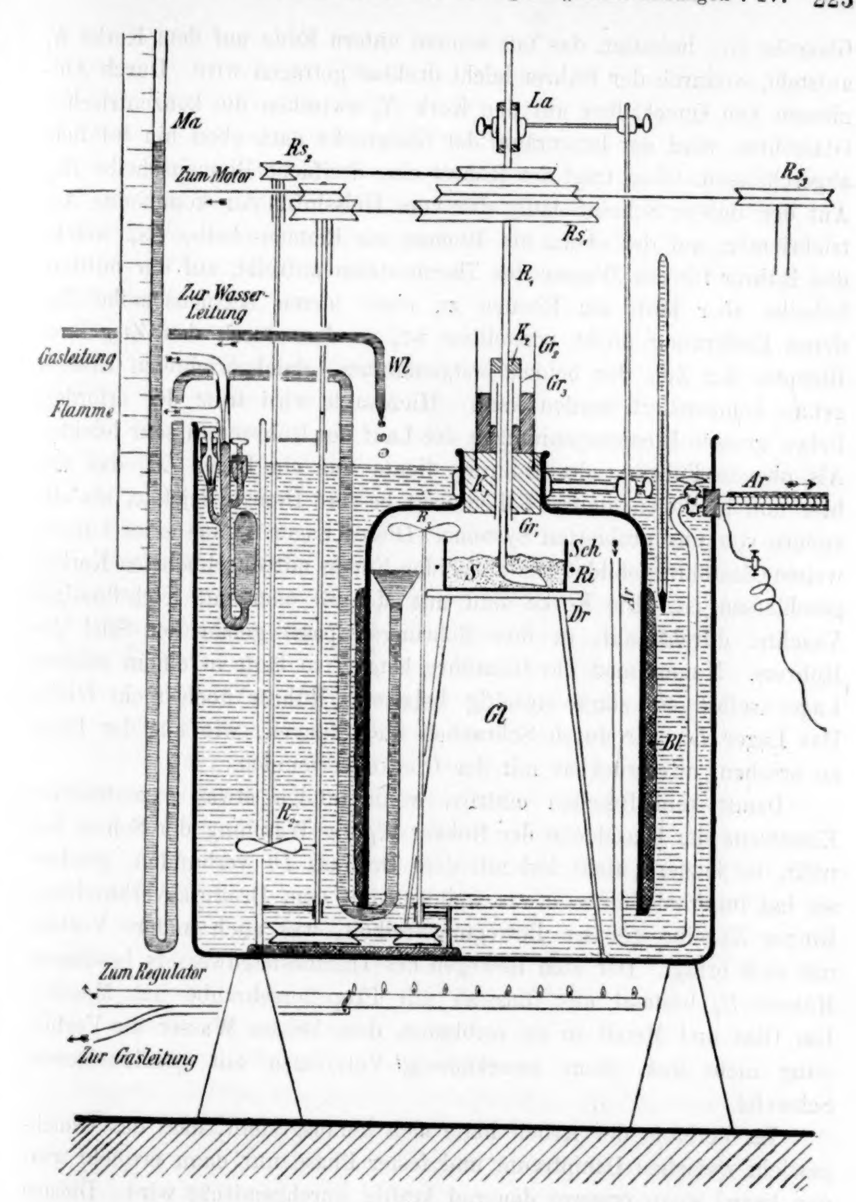


Fig. 1.

rohr Gr_1 geht der Rührer R_1, der mit seinem umgebogenen, flach gedrückten Ende in der Substanz dicht über dem Boden der Schale *Sch* endet. An dem Rührer ist konzentrisch mit Hilfe des Korkes K_2 das

Glasrohr Gr_3 befestigt, das mit seinem untern Ende auf dem Korke K_1 aufsteht, wodurch der Rührer leicht drehbar getragen wird. Durch Aufgiessen von Quecksilber auf den Kork K_1 zwischen die konzentrischen Glasröhren wird der Innenraum der Glasglocke nach oben hin luftdicht abgeschlossen. Oben trägt der Rührer eine dreifache Riemenscheibe Rs_1. Auf der untern Scheibe läuft der vom Heissluftmotor kommende Antriebriemen, auf der obern ein Riemen zur Riemenscheibe Rs_2, welche den Rührer für das Wasser des Thermostaten antreibt, auf der mittlern Scheibe aber läuft ein Riemen zu einer leeren Riemenscheibe Rs_3, deren Entfernung leicht verstellbar ist, so dass durch den Zug ihres Riemens der Zug der beiden erstgenannten, gleichgerichteten Riemen genau kompensiert werden kann. Hierdurch wird trotz der erforderlichen grossen Riemenspannungen der Lauf der Rührer ein sehr leichter. Als oberste Führung des Rührers diente uns ein Lager *La*, das uns hier und in vielen andern Fällen weit bessere Dienste leistete, als alle andern von uns probierten Systeme. Dieses Lager ist aus einer kurzen, weiten Glasröhre gebildet, die an beiden Enden mit durchbohrten Korken geschlossen ist. Die Korke sind mit Motoröl oder mit leichtflüssiger Vaseline durchtränkt, in ihre Bohrungen passt genau der Stiel des Rührers. Nimmt man die Glasröhre länger, so läuft in einem solchen Lager selbst ein stark einseitig belasteter Rührer noch recht leicht. Das Lager *La* war durch Schrauben und Stangen, wie aus der Figur zu ersehen, unverrückbar mit der Glocke verbunden.

Damit kein Brechen eintritt, wenn infolge etwas exzentrischen Einsetzens der Glasglocke der Rührer R_1 die Wandung der Schale *Sch* trifft, ist letztere nicht fest mit dem Dreifuss *Dr* verbunden, sondern sie hat innerhalb eines etwas weitern, mit dem Dreifuss verbundenen Ringes *Ri* eine gewisse Bewegungsfreiheit, was auch andere Vorteile mit sich bringt. Der zum Bewegen des Thermostatenwassers bestimmte Rührer R_2 bestand aus Glasstab mit Propellerschraube aus Messing. Um Glas und Metall so zu verbinden, dass heisses Wasser die Verbindung nicht löst, dient zweckmässig Vergiessen mit geschmolzenem Schwefel.

Im Verlaufe der Arbeit hatte sich herausgestellt, dass das Gleichgewicht zwischen Dampfraum und fester Phase nur dann erreicht werden kann, wenn ersterer dauernd kräftig durchgemischt wird. Diesem Zwecke diente ein sehr schnell laufender Rührer R_3 mit grosser Propellerschraube aus Messingblech dicht über dem Rande der Verdampfungsschale. Die Anordnung des Rührers ist aus der Figur zu ersehen. Die im Wasser laufenden Riemenscheiben des Rührers waren aus Messing.

Ferner musste der Druck gemessen werden, unter dem sich der Gasraum in der Glocke befand. Diesem Zwecke diente das mit Wasser gefüllte Manometer *Ma*, dessen Führung aus der Figur ersichtlich ist. Wichtig ist die trichterförmige Erweiterung der Endigung unter der Glocke; denn fehlt diese Erweiterung, so treten an diesem Ende des Manometers infolge von Wasserdampfkondensation bald Luftpolster auf, wodurch die Manometerangaben sehr fehlerhaft werden. Auch gestattet die trichterförmige Erweiterung, das Wasserniveau an diesem Ende konstant zu setzen.

Bei der Ableitung der Gase und Dämpfe aus dem Verdampfungsraum nach dem Verbrennungsrohr ist dafür zu sorgen, dass auf diesem Wege nirgends Kondensation erfolgen kann. Da der Verdampfungsraum bis 80° warm war, wurde deshalb dafür gesorgt, dass der Weg des Gases ausserhalb des Thermostaten konstant etwa 100° heiss war. Die Führung des Ableitungsrohres *Ar* im Thermostaten ist aus der Figur zu ersehen. Kurz vor der Stelle, wo dieses Rohr die Thermostatenwand durchsetzt, ist es durch einen im Thermostatenwasser selbst liegenden Glashahn verschliessbar. Der ausserhalb des Thermostaten liegende Teil des Rohres ist von einer Glasröhre konzentrisch umgeben, zwischen beiden Röhren liegt ein Widerstandsdraht aus Konstantan in spiraliger Windung, durch den ein elektrischer Strom der Stärke geschickt wird, dass im Innern des engern Rohres etwa 100° herrschen.

Grosse Schwierigkeit bereitete uns anfangs eine zweckentsprechende Verbindung des Gasleitungsrohres mit dem Verbrennungsrohr. Kautschuk war schon deshalb ausgeschlossen, weil er die in Betracht kommenden organischen Stoffe reichlich absorbiert. Einfache und zweifache Glasschliffe wurden längere Zeit mit Vorteil benutzt, jedoch kam bei der erforderlichen hohen Temperatur so oft infolge verschiedener Ausdehnung Bruch vor, dass das Zusammenschleifen als zu zeitraubend aufgegeben werden musste. Äusserst bequem und zweckdienlich schien dann ein Quecksilberverschluss zu sein, der ähnlich konstruiert war, wie die oben beschriebene Quecksilberabdichtung des Rührers im Tubus der Glocke. Merkwürdigerweise konnten aber seit Anwendung dieses Quecksilberverschlusses keine untereinander stimmenden Resultate mehr erhalten werden, bis sich nach langem Suchen herausstellte, dass das aus dem auf 80° erwärmten Verschluss verdampfende Quecksilber die Schuld trug. Dieses Quecksilber bildete nämlich in dem Verbrennungsrohr mit dem Halogen der verbrennenden Substanz Halogenquecksilber, das dann die lebhaft glühende Kalkschicht unzersetzt passiert und für die Analyse verloren geht. Zur Kontrolle dieser Annahme wurde reines

Quecksilberbromür im Luftstrome langsam durch die stark glühende Kalkröhre sublimiert, wobei sich herausstellte, dass in der Tat nur 14 % des im angewandten Quecksilberbromür vorhandenen Broms vom Kalk aufgenommen worden waren. Schliesslich leistete ein stark gepresster Kork, dessen hervorstehende Teile mit Kollodium bestrichen wurden, trotz der hohen Temperatur befriedigende Dienste.

Das Verbrennungsrohr von schwerst schmelzbarem Jenenser Glas hatte 6 mm lichte Weite und war 20 cm lang mit halogenfreiem, gebranntem Kalk gefüllt. Hinter diesem ersten Rohre folgte noch ein zweites kürzeres, mit einer ganz kurzen Schicht Kalk, der nach jedem Versuch auf Halogenfreiheit geprüft wurde, um jedesmal den Nachweis zu liefern, dass die organischen Dämpfe schon im ersten Rohre vollständig verbrannt waren. Die Verbrennungsrohre waren mit Asbestpapier umwickelt, so dass sie sich auch bei stärkster Hitze trotz des Überdruckes nicht aufblähten.

An die Verbrennungsröhren schloss sich die Vorrichtung zum Ansaugen und Messen der Gase aus dem Verdampfungsraum an. Aus einer anfangs ganz mit Wasser gefüllten Flasche von 12 Litern Inhalt floss das Wasser mittels eines Hebers in eine untergestellte leere Flasche, aus welcher nach Abschluss des Versuchs das Wasser herausgemessen wurde. Das aus der obern Flasche abgeflossene Wasser wurde durch die aus der Verbrennungsröhre kommenden Gase ersetzt. Der dreifach durchbohrte Kork dieser Flasche trug das fast bis zum Boden reichende Gaseinleitungsrohr, den ebenfalls bis zum Boden gehenden Heber und ein direkt unter dem Korke endigendes, mit Wasser gefülltes Manometer; ausserdem hing an ihm ein Thermometer in die Flasche hinein. Durch Drosselung des Hebers wurde die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers und damit die Gasgeschwindigkeit im Verbrennungsrohr reguliert. Diese Aspiratorflasche war mit verdünnter Kalilauge gefüllt, welche das bei der Verbrennung der halogensubstituierten Benzole entstehende Kohlendioxyd aufnimmt. Auftreten von Kohlenoxyd war bei dem stets vorhandenen grossen Überschuss von Luftsauerstoff nicht wahrscheinlich, diesbezügliche Versuche bestätigten diese Annahme.

Ausführung der Versuche.

Als Vorarbeit für das Verdampfen der isomorphen Gemische wurden Versuche mit den reinen Komponenten, mit *p*-Dibrombenzol und *p*-Dichlorbenzol durchgeführt. Es gelangten etwa 20 g der fein pulverisierten Stoffe zur Anwendung. Beim Abzapfen der mit den Dämpfen gesättigten Luft aus der Glocke des Thermostaten wurde der Hahn des

Auslassrohres, der während des Sättigungsvorgangs geschlossen gewesen war, ganz geöffnet, so dass die Schnelligkeit des Gasstromes nur durch die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers aus dem Aspirator geregelt wurde. Die Geschwindigkeit betrug pro Stunde etwa 1 Liter Gas, wobei vollständige Zerstörung der organischen Dämpfe mit Sicherheit erreicht wurde. Bei den Versuchen mit kleinster Dampftension — Dibrombenzol bei 19° — wurden bis zu 9 Litern dampfgesättigter Luft abgezapft, um eine zur Analyse ausreichende Halogencalciummenge zu erhalten. Bei höherer Temperatur genügten kleinere Volumina, bei der Chlorverbindung bis zu $2^1/_2$ Litern herunter. Das in die Verdampfungsglocke eindringende Thermostatenwasser wurde durch Zutropfen von Wasser aus dem Rohr *Wl* dauernd ersetzt, weil der Wasserstand im Thermostaten unverändert bleiben musste. Es zeigte sich, dass bei Verwendung der reinen Stoffe schon eine Stunde nach Einstellung der Temperatur der Dampfraum gesättigt war, so dass das Abzapfen beginnen konnte. War die erforderliche Dampfmenge abgelassen, so wurde sofort durch das Ablassrohr wieder Luft für den neuen Versuch in die Glocke geblasen. Nach einer Anzahl von Versuchen jedoch musste immer die Glocke aus dem Thermostaten genommen werden, weil, namentlich bei höhern Temperaturen und wohl auch unter dem Einfluss des sich kondensierenden Wasserdampfs die gepulverte Substanz plastisch wurde und schliesslich zu einer Anzahl wohl ausgebildeter Kugeln zusammenging, die vor dem Rührer herrollten. Durch diese Verkleinerung der Oberfläche wurde aber die Verdampfung eine ungenügende. Durch Trocknen im Exsikkator und Pulverisieren wurde die wirksame Oberfläche wieder hergestellt.

Vor Beginn und nach Beendigung des Abzapfens der dampfgesättigten Luft wurden die Manometer und Thermometer abgelesen, welche Druck und Temperatur im Verdampfungsraum und im Aspirator angaben. Das aus letzterm ausgelaufene Wasser wurde nach Beendigung des Versuchs gemessen. Darauf wurde der Kalk des zweiten, kurzen Verbrennungsrohres auf Halogenfreiheit geprüft und der Kalk der längern Verbrennungsröhre in ausgekochter 10 %iger Salpetersäure gelöst. Das Halogen wurde nach Volhard mit 0·01-norm. Silbernitrat titriert, wobei 5 ccm kalt gesättigte Eisenalaunlösung als Indikator verwendet wurden. Durch monatelange Übung gelang es, das Ende der Titration trotz der grossen Verdünnung der Lösung auf wenige Tropfen genau zu ermitteln.

Die Berechnung der Konzentration des verdampften Stoffs im Gasraum gestaltet sich folgendermassen. Das vom Aspirator aufge-

nommene, durch die Verbrennungsröhre hindurchgesaugte Gasvolumen V_1 ist gleich dem gemessenen Volumen des aus dem Aspirator ausgelaufenen Wassers. In dem Verdampfungsraum war dieses Gasvolumen aber ein anderes, denn einerseits waren Druck, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt andere, anderseits sind durch die Verbrennung im Kalkrohr Sauerstoff und die organischen Molekeln verschwunden, indem sie als Wasser und Kohlendioxyd im Aspirator, als Halogen im Kalkrohr absorbiert wurden. Das Volumen V_2, welches das im Aspirator gesammelte Gasvolumen V_1 im Verdampfraum hatte, muss also aus V_1 berechnet werden, zu welchem Zweck Druck und Temperatur in dem Aspirator, p_1 und T_1, und Druck und Temperatur im Verdampfraum, p_2 und T_2 abgelesen wurden. Die Temperaturen sind in absoluter Zählung gemessen, die Drucke durch die Angaben der Manometer im Verdampfraum und im Messraum korrigiert. Sind w_1 und w_2 die zu den fraglichen Temperaturen gehörenden Wasserdampftensionen, so ist:

$$V_2 = V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{p_1 - w_1}{p_2 - w_2}.$$

Da der Manometerstand im Verdampfraum zu Beginn und am Ende eines Versuchs etwas verschieden ist, so wurde in die Rechnung das Mittel der beiden Ablesungen eingesetzt, was eine vollauf genügende Annäherung ist. An dem so berechneten Volumen ist nun noch die Korrektur anzubringen, welche durch Verschwinden der organischen Molekeln und der zu ihrer Verbrennung verbrauchten Sauerstoffmolekeln bedingt ist. Ersteres ist zu vernachlässigen, da der Druck der organischen Dämpfe nur kleine Bruchteile von Millimetern ausmacht. Die verbrauchte Sauerstoffmenge lässt sich unmittelbar auf die bei der Titration verbrauchten ccm 0·01-norm. Silbernitratlösung beziehen, da die Gleichung:

$$2\,C_6H_4Cl_2 + 13\,O_2 + 2\,CaO = 2\,CaCl_2 + 12\,CO_2 + 4\,H_2O$$

besteht. Es genügte vollauf, mittlere Korrekturen anzubringen, die für mittlern Druck von 73 cm und die Temperaturen 20, 50 und 70° berechnet wurden. Für jeden verbrauchten ccm 0·01-norm. $AgNO_3$-Lösung sind zu V_2 zu addieren bei 20°: 0·8 ccm, bei 50°: 0·8 ccm, bei 70°: 0·9 ccm.

Bezeichnen wir das so korrigierte Volumen V_2 mit V_3 und die verbrauchten ccm Silberlösung mit n, so ist die Konzentration c der organischen Halogenverbindung im Dampfraum:

$$c = \frac{.1}{200} \cdot \frac{n}{V_3} \text{ Mole im Liter.}$$

In der angeführten Weise wurde nun zunächst die molekulare Konzentration des Dampfes von *p*-Dibrombenzol bei Temperaturen von 20 bis 70° gemessen. (Die wahren Temperaturen blieben hinter den angestrebten runden Zahlen, wie aus den Angaben ersichtlich, um etwa 1° zurück, weil das im Thermostaten verwandte Thermometer, wie ein späterer Vergleich mit einem geeichten Instrumente ergab, um diesen Betrag falsch anzeigte.) In der folgenden Tabelle 1 sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle 1.

Dampfdrucke von p-$C_6H_4Br_2$ von 20 bis 70°.

Nr.	Temp. t^0	Dauer Stunden	Mole . 10^7 : Liter		Dampfdruck
			gef.	Mittel	cm *Hg*
1	19·3	10	7	7	0·0012
2	„	12	7		
3	29·1	8	28	27	0·0046
4	„	8	25		
5	„	8	28		
6	„	9	26		
7	39·1	4	76	76	0·0129
8	„	4½	80		
9	„	5	76		
10	„	6	73		
11	„	6	76		
12	„	15	77		
13	49·1	5	182	181	0·0308
14	„	5½	183		
15	„	6	182		
16	„	15	180		
17	„	15	180		
18	59·1	3	430	439	0·0747
19	„	3¾	432		
20	„	4	444		
21	„	4¼	437		
22	„	5	452		
23	69·1	3¼	1248	1249	0·215
24	„	3½	1212		
25	„	5	1287		

Die Versuche der einzelnen Versuchsreihen sind in der Reihenfolge der Dauer der Versuche (Zeit des Sättigens und des Absaugens) angeordnet, die Resultate jedoch schwanken unregelmässig um einen Mittelwert, ein Zeichen dafür, dass es sich auch bei den schnellsten Versuchen um gesättigte Dämpfe und vollständige Zerlegung derselben im Verbrennungsrohr handelte. Die Einzelversuche stimmen denn auch

untereinander so gut überein, wie es im Hinblick auf die grosse Schwierigkeit der Messungen und die Fehlerquellen nur erwartet werden kann. Bei den Versuchen bei 19·3° enthielten die neun Liter Gas, welche analysiert wurden, nur 0·0015 g Dibrombenzoldampf, die quantitativ zu bestimmen waren.

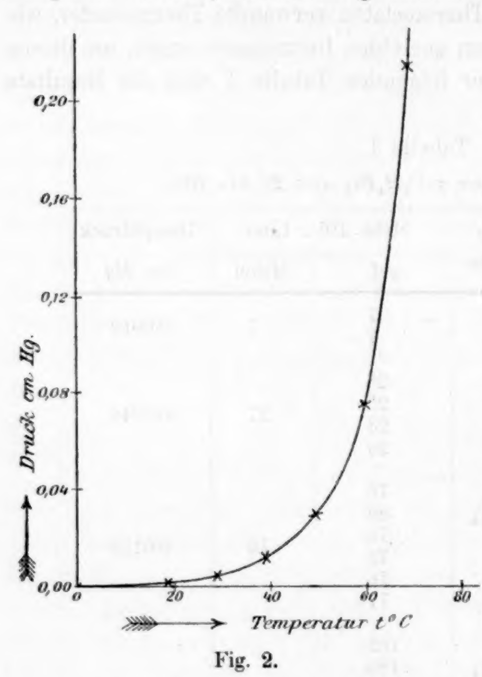


Fig. 2.

Die in der letzten Spalte angegebenen Dampfdrucke des Dibrombenzols, gemessen in cm Quecksilber, sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Der normale und ganz regelmässige Verlauf der Kurven spricht dafür, dass die Messung der sehr kleinen Grössen richtig gelungen ist.

Die Verdampfung des *p*-Dichlorbenzols wurde nur bei 49·1° gemessen, weil auch die isomorphen Gemenge bei dieser Temperatur untersucht werden sollten. In Tabelle 2 sind die Resultate zusammengestellt.

Die Chlorverbindung hat hiernach einen 14 mal so grossen Dampfdruck, als die Bromverbindung bei gleicher Temperatur.

Tabelle 2.

Dampfdruck von p-$C_6H_4Cl_2$ bei 49·1°.

Nr.	Temp. t^0	Dauer Stunden	Mole . 10^5 : Liter gef.	Mole . 10^5 : Liter Mittel	Dampfdruck cm *Hg*
1	49·1°	5	31·1		
2	„	5½	30·0		
3	„	8½	30·0		
4	„	14	31·5	30·7	0·523
5	„	15	32·2		
6	„	17	31·1		
7	„	21	29·0		

Während es bei den beiden reinen Stoffen bald gelang, zuverlässige und konstante Resultate zu gewinnen, machte die Bestimmung der Dampfbildung aus isomorphen Gemischen so grosse Schwierigkeiten, dass erst nach mehrmonatlicher, vergeblicher Arbeit die verschiedenen

Fehlerquellen erkannt und beseitigt und somit brauchbare Zahlen erhalten werden konnten. Die erforderlichen isomorphen Mischungen wurden durch Zusammenschmelzen der eingewogenen Komponenten in zugeschmolzenen Reagensgläsern bei Wasserbadtemperatur hergestellt. Dass die gemischten Schmelzen beim Erstarren eine homogene isomorphe Mischung bilden, geht aus dem Verlaufe der Schmelzpunktkurve hervor[1]). Bei den ersten Versuchen wurde mit den isomorphen Mischungen ebenso verfahren, wie bei den Versuchen mit den reinen Komponenten, d. h., die Stoffe wurden fein pulverisiert in den Apparat gebracht und während der Dampfbildung ständig gerührt. Es konnten aber so durchaus keine, auch nur annähernd konstanten Zahlen erhalten werden. Das anfangs feine Pulver wurde sehr rasch grobkristallinisch und gab sich zu grossen Kugeln zusammen, viel schneller, als dies bei den Komponenten der Fall gewesen war. Diese schnelle Verkleinerung der Oberfläche musste hier viel nachteiliger wirken, weil die Zusammensetzung der Oberfläche sich notwendig ändert, wenn die beiden Stoffe in anderm Verhältnis verdampfen, als sie in der festen Phase vorhanden sind. Hierzu ist noch zu bedenken, dass nicht aller entstandene Dampf im Dampfraume bleibt, sondern dass fortdauernd etwas durch Diffusion in und durch das Sperrwasser des Thermostaten verloren geht, wodurch die Inanspruchnahme der Oberfläche eine weit stärkere und dauernde wird. Da die Chlorverbindung rascher verdampft und fortgeht, als die Bromverbindung, so wird die Oberfläche bezüglich des Chlorids mehr und mehr erschöpft, infolgedessen die Resultate einer Versuchsreihe ein andauerndes Steigen der relativen Konzentration des Bromids im Dampfraum zeigten.

Es wurde deshalb auf verschiedenen Wegen versucht, das Zusammenbacken des Pulvers zu verhindern und die Oberfläche der festen Phase dauernd zu erneuern. Schliesslich gelang das vollständig dadurch, dass die Substanz mit einem Überschuss von feinem, scharfkantigem Pochkies versetzt wurde, der beim Rühren mit seinen scharfen Kanten dauernd die weiche organische Substanz zerarbeitete und das Zusammenbacken verhinderte. Aus der Tatsache, dass jetzt konstante Verdampfungsverhältnisse für die Komponenten der isomorphen Mischungen gewonnen wurden, durfte geschlossen werden, dass diese Verhältnisse den wirklichen Zusammensetzungen der festen Phasen entsprachen. Es mag übrigens bemerkt werden, dass die ersten Dampfportionen frisch hergestellter Mischungen meist ganz herausfallende,

[1]) Siehe Küster und Würfel, Diese Zeitschr. **50**, 65—80 (1904).

unregelmässige Werte gaben, was wohl auf das Mitverdampfen minimaler Verunreinigungen zurückzuführen sein mag, deshalb liessen wir späterhin die ersten Dampffraktionen einfach in die Luft gehen und analysierten nur die spätern, konstant bleibenden.

Erst nach einer grössern Anzahl von Versuchen pflegte sich eine geringe Erschöpfung der Oberfläche in bezug auf das Chlorid dadurch bemerkbar zu machen, dass der relative Bromgehalt im Dampfraum etwas anstieg (bei den bromärmern Gemischen), jedoch konnte die anfängliche Zusammensetzung des Dampfes durch energisches neues Verreiben des mit dem Pochkies gemischten Pulvers wieder hervorgerufen werden.

Behufs vollständiger Analyse musste nach der Titration des Halogens noch ermittelt werden, in welchem Verhältnis Brom und Chlor vorhanden waren. Es geschah dies in bekannter Weise dadurch, dass das entstandene Halogensilber getrocknet, gewogen, im Chlorstrome erhitzt und wieder gewogen wurde. Da sehr grosse Genauigkeit der Resultate nötig war, so wurde die Löslichkeit des Chlorsilbers in dem unvermeidlichen grossen Überschuss von Calciumnitrat bestimmt und berücksichtigt. Die Löslichkeit des Bromsilbers erwies sich als so klein, dass sie vernachlässigt werden konnte. Es gelangte stets 15 g Calciumoxyd zur Anwendung, das mit 60 ccm Wasser gelöscht und in 80 ccm Salpetersäure (etwa 50 %) gelöst wurde. In dieser Lösung blieben durchschnittlich 0·0008 g Chlorsilber gelöst, die in Rechnung gesetzt wurden.

Das Abfiltrieren des Halogensilbers liess sich im Goochtiegel ausführen, denn es zeigte sich, dass auch im Goochtiegel das Erhitzen des Bromsilbers im Chlorstrom sehr gut durchführbar ist, indem nämlich das geschmolzene Halogensilber den Asbest nicht benetzt, wodurch ein Verlust durch Durchlaufen unmöglich wird. Es wurde immer eine halbe Stunde lang bis gerade zum Schmelzen des Halogensilbers erhitzt, wobei der Goochtiegel an sich jedesmal, wohl durch Einwirkung des Chlors auf den Asbest, gerade 0·0003—0·0004 g an Gewicht verlor, welcher Verlust deshalb bei den Analysen in Rechnung gesetzt wurde. Durch die Anwendung des Goochtiegels wird diese Art der indirekten Analyse nicht nur einfacher, sondern auch genauer, weil die Papierfaserchen, die eine bedeutende Fehlerquelle sind, ganz vermieden werden.

Ist g das Gewicht des Halogensilbers, g' das Gewicht des daraus entstandenen Chlorsilbers und V_3, wie oben, das Volumen des Dampfes, so ist die Konzentration des Dibrombenzols im Dampfe c_b:

Tabelle 3.

Verdampfen isomorpher Gemische von p-$C_6H_4Cl_2$ und p-$C_6H_4Br_2$ bei 49·1°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Feste Phase Mol-% $C_6H_4Br_2$	Feste Phase Konzentration		Dauer des Versuches Stunden	Mole im Liter Dampf $\times 10^6$ Gefunden		Mole im Liter Dampf $\times 10^6$ Mittel		Dampfdruck ccm Hg		
		$C_6H_4Br_2$ c_{bf}	$C_6H_4Cl_2$ c_{cf}		$C_6H_4Br_2$	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Br_2$ c_{bd}	$C_6H_4Cl_2$ c_{cd}	$C_6H_4Br_2$	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4Br_2$ + $C_6H_4Cl_2$
1.	100	9·3	—	—	18·1	—	18·1	—	0·031	—	0·031
2.	90	8·5	0·94	8½	21	38					
3.	90	8·5	0·94	9½	18	33	20	32	0·034	0·054	0·088
4.	90	8·5	0·94	10¼	21	28					
5.	90	8·5	0·94	12½	19	29					
6.	70	6·7	2·9	6¼	22	93					
7.	70	6·7	2·9	10½	19	88	20	93	0·034	0·158	0·192
8.	70	6·7	2·9	11	19	97					
9.	50	4·9	4·9	11	17	166					
10.	50	4·9	4·9	11	16	132					
11.	50	4·9	4·9	11¼	17	147	17	151	0·029	0·257	0·286
12.	50	4·9	4·9	11½	18	160					
13.	30	3·0	6·9	10¼	11	189					
14.	30	3·0	6·9	11¼	12	204	12	206	0·021	0·350	0·371
15.	30	3·0	6·9	11½	11	193					
16.	30	3·0	6·9	12	12	237					
17.	10	1·0	9·1	9¾	6	268					
18.	10	1·0	9·1	11	5	258	6	271	0·010	0·461	0·471
19.	10	1·0	9·1	11¾	6	287					
20.	0	—	9·9	—	—	307	—	307	—	0·523	0·523
21.	70 $C_6H_4Br_2$ + 30 $C_6H_4Cl_2$ mechanisch gemischt			15	15	146	15	146	—	—	—
22.				34	19	85	19	85	—	—	—

$$c_b = 0{\cdot}01123 \frac{g - g_1}{V_3} \text{ Mole im Liter,}$$

und die Konzentration des Dichlorbenzols im Dampfe c_c:

$$c_c = \frac{0{\cdot}01472\, g - 0{\cdot}01123\, g}{V_3} \text{ Mole im Liter.}$$

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Die in Spalte 5 und 6 angegebenen Resultate der Einzelversuche stimmen untereinander nicht so gut überein, wie die Einzelversuche mit den reinen Stoffen, jedoch ist das auch gar nicht anders zu erwarten, da die Resultate hier auf indirekte Analysen mit sehr kleinen Stoffmengen gegründet sind, so dass Zehntelmilligramme schon ins Gewicht fallen. Die erhaltenen Mittelwerte sind trotzdem nicht zuverlässig, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, in welcher die Zahlen der letzten drei Spalten, 9—11, graphisch dargestellt sind. Die Richtigkeit der Resultate ist durch die gesetzmässige Lage der Punkte verbürgt.

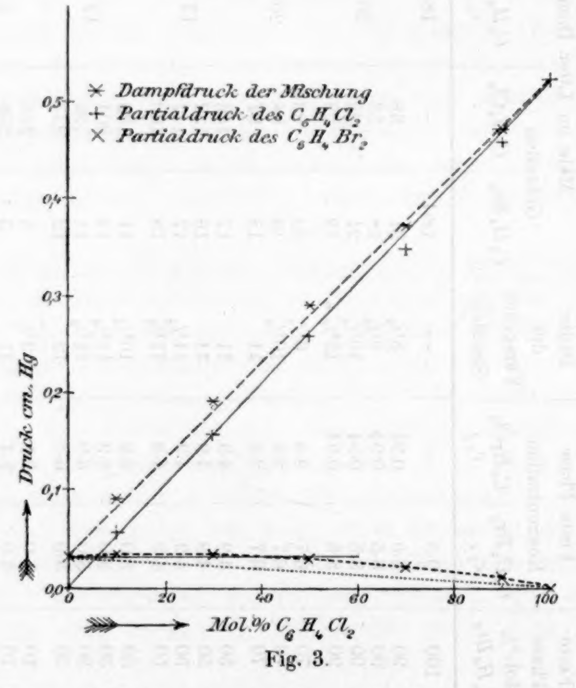


Fig. 3.

Die Figur stellt den gesamten Dampfdruck der ganzen isomorphen Mischungsreihe und die Partialdrucke der Bestandteile dar, alles in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischungen. Der Gesamt-

druck ist für die Mischungen mit 0—60 Molprozenten Chlorid grösser, als er sich nach der Mischungsregel berechnet, für die chloridreichern, aber kleiner, so dass die von der gestrichelten, die beiden Endpunkte verbindenden Geraden nur wenig abweichende Dampfdruckkurve bei etwa 60 % einen Wendepunkt aufweist, Verhältnisse, wie sie bei flüssigen Mischungen schon öfter angetroffen worden sind. Ganz ähnlich verhält es sich mit der Partialdrucklinie des Chlorids, nur steigt hier die Kurve im ersten Teil nur ganz unmerklich über die ausgezogene gerade Verbindungslinie der beiden Endpunkte empor. Auch dieser Verlauf von Partialdrucklinien ist bei flüssigen Gemischen schon öfter beobachtet. Ganz merkwürdig aber ist nun der Verlauf der Partialdruckkurve des Bromids. Sie liegt ihrem ganzen Verlaufe nach über der die Endpunkte verbindenden Geraden, sie liegt sogar von 0 bis etwa 43 Mol-% Chlorid über der eingezeichneten Ordinate des reinen Bromids, aus den Gemischen von 57—100 Mol-% Bromid hat demnach das Bromid einen grössern Dampfdruck, als reines Bromid. Diese Mischungen müssen sich deshalb notwendig entmischen in reines Bromid und die Mischung mit 57 Mol-% Bromid. Wir haben hier demnach wieder einen Fall einer Reihe übersättigter „fester" Lösungen, wie solche schon von dem einen von uns bei den Naphtol—Naphtalingemischen[1]) und bei den *s*-Trichlorphenol—*s*-Tribromphenolgemischen[1]) beobachtet worden sind. Während man bei den flüssigen Lösungen vergebens versucht hat[2]), solche Systeme herzustellen und zu studieren, ist der Fall bei den stabilern kristallisierten Lösungen augenscheinlich der Behandlung ganz gut zugänglich.

Bei den Naphtol—Naphtalinmischungen verschwand die Übersättigung aus den flüssigen Lösungen ziemlich schnell durch Abscheidung von Naphtol. Bei den Trichlorphenol—Tribromphenolgemischen aber blieb die sehr starke Übersättigung auch in den flüssigen Lösungen trotz der Gegenwart zahlloser isomorpher Kristalle so lange bestehen, dass die Übersättigung durch die Annahme von Komplexbildung als eine nur scheinbare betrachtet wurde, da ja bekannt ist, dass Phenole in Lösungen sehr weitgehend Komplexe bilden. Gerade dieser Fall lässt erkennen, wie wichtig das Studium des Verdampfens isomorpher Mischungen ist, da hier solche Störungen ausgeschlossen sind. Zudem halten sich, wie es scheint, die Übersättigungen von Dampf in Be-

---

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 365 (1895) und **50**, 78 (1904).

[2]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **3**, 697.

rührung mit isomorphen Kristallen besser, als die Übersättigungen von flüssigen Lösungen.

Die hier mitgeteilten Resultate, welche durch Verdampfen von Dichlorbenzol—Dibrombenzolgemischen gewonnen waren, stehen nun scheinbar im Widerspruch mit den über das Auflösen solcher Gemische gemachten Erfahrungen[1]; denn hier ergab sich das Verhältnis von Chlorid im Bodenkörper zu Chlorid in der Lösung zwar angenähert ebenfalls konstant, und bei den bromidärmern Mischungen war das Bromid ebenfalls beträchtlich löslicher, als es der Zusammensetzung des Bodenkörpers entsprach, aber eine grössere Löslichkeit, als die des reinen Bromids, wurde auch aus den an Bromid reichern Mischungen nicht beobachtet. Zum wenigsten hätten die letzten Mischungen für das Bromid die Löslichkeit des reinen Stoffs ergeben müssen, wie das bei den Naphtol—Naphtalingemischen stets beobachtet wurde.

Diese scheinbaren Widersprüche entfallen nun von selbst durch die Angabe, dass Würfel einerseits nicht fertige, durch Erstarren gemischter Schmelzen gewonnene isomorphe Mischungen, sondern mechanische Gemische der Komponenten anwendete, und dass anderseits die Lösungen anfangs bei höherer Temperatur gesättigt wurden, so dass zuweilen fast der ganze Bodenkörper verschwand und bei nachträglichem Abkühlen auf die Normaltemperatur relativ grosse Kristalle entstanden, die notwendig inhomogen sein mussten, indem die zuletzt abgeschiedenen Oberflächen relativ zu viel von dem leichter löslichen Stoff, hier dem Chlorid, enthalten mussten. Da die Kristalle nicht, wie es bei den Naphtol—Naphtalingemischen stets geschehen war, nochmals zerkleinert wurden, so entsprach die Lösung nicht der Gesamtzusammensetzung des Bodenkörpers. Durch diese jetzt erst erkannte Fehlerquelle verlieren die letzten Versuchsreihen Würfels ihre Bedeutung. Es war deshalb von Wichtigkeit, die Lösungsversuche unter Vermeidung dieser Fehlerquellen zu wiederholen, und zwar bei der Temperatur der Verdampfungsversuche.

Ehe hierzu übergegangen wird, müssen noch die Versuche 21 und 22 der Tabelle 3 besprochen werden. Hier wurde nämlich keine fertige, durch Zusammenschmelzen erhaltene isomorphe Mischung angewandt, sondern eine feingepulverte mechanische Mischung beider Komponenten im Verhältnis von 70 Molen Bromid und 30 Molen Chlorid. Das Gemisch wurde zunächst zwölf Stunden lang im Thermostaten in einer verschlossenen Flasche, die von der Substanz zu $^1/_3$ angefüllt wurde,

---

[1]) Siehe diese Zeitschr. **50**, 65ff. (1904).

geschüttelt, dann drei Stunden lang im Verdampfraum gerührt. Wären die beiden Komponenten ohne Einwirkung aufeinander geblieben, so hätte die Analyse des Dampfes $18{\cdot}1.10^{-6}$ Mole $C_6H_4Br_2$ und 307.10^{-6} Mole $C_6H_4Cl_2$ im Liter ergeben müssen, gefunden wurden aber nur 15, bzw. 146.10^{-6} Mole, also von beiden Stoffen viel zu wenig. Der Grund hierfür ist ersichtlich: jeder der beiden festen Stoffe absorbiert andauernd die Dämpfe des andern Stoffs unter Bildung isomorpher Mischungen. Nach 15 Stunden ist diese Umwandlung noch nicht vollendet, wie sich daraus ergibt, dass nach weitern 19 Stunden ganz andere Zahlen erhalten wurden, nämlich 19 Mole Bromid und 85 Mole Chlorid in 1.10^6 Litern. Auch diese Zahlen waren noch keine endgültigen, im Gleichgewichtszustande waren 18 Molen Bromid und 131 Molen Chlorid in 1.10^6 Litern zu erwarten, indem sich die feste Phase in eine Mischung mit 43 Mol.-$^0/_0$ Chlorid und überschiessendes Bromid schied.

Im übrigen konnte, wie weitere Versuche zeigten, nach dieser kurzen Zeit die Umwandlung des mechanischen Gemisches in endgültige isomorphe Mischungen noch garnicht zu Ende sein, denn Gemische viel kleinerer Substanzmengen waren selbst nach zwei Monaten noch nicht im Gleichgewicht. In einem zugeschmolzenen, evakuierten Glasrohr war an einem Ende etwas Dichlorbenzol, am andern etwas Dibrombenzol eingeschmolzen. Das Rohr wurde, dick in Watte verpackt, in einem dunklen Schranke aufbewahrt. Die ursprünglich vorhandenen reinen Stoffe verschwanden langsam, dafür setzte sich zwischen beiden, dicht am Bromid, eine neue Phase in schönen Kristallen ab. Das Bromid hatte sich nach zwei Monaten vollständig in diese verwandelt, während vom Chlorid sichtlich noch etwas übrig war. Als das Rohr nun geöffnet wurde, ergab die neue Kristallisation 55 $^0/_0$ Bromid, während die geringfügige Substanzmenge am andern Rohrende noch vermutlich Chlorid war, das in verschiedenen Partien 3 bis 15 $^0/_0$ Bromid aufgenommen hatte. Hier hatte sich also bei „Zimmertemperatur" fast dieselbe Mischung gebildet, die bei 49^0 denselben Partialdruck für Bromid zeigte, wie reines Bromid, also die Mischung, die mit dem daneben liegenden Bromid im Gleichgewicht war, die bromreichste Mischung, die neben Bromid existieren konnte. Die bromärmern Reste des Chlorids am andern Ende des Rohres waren vermutlich die Reste des reinen Chlorids, überzogen, mehr oder weniger dick, mit Schichten derselben bromidreichsten Mischung.

Wie oben ausgeführt, sind die Versuche Würfels über die Löslichkeit der Gemische von *p*-Dichlorbenzol und *p*-Dibrombenzol nicht

vergleichbar mit den bei 49° durchgeführten Verdampfversuchen. Es musste deshalb eine neue derartige Versuchsreihe über die Löslichkeiten durchgeführt werden.

Löslichkeit isomorpher Gemische von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol bei 49·1°.

Als für die Temperatur 49·1° geeignetes Lösungsmittel benutzten wir „absoluten" Alkohol, von welchem 500 ccm zu 1000 ccm mit Wasser aufgefüllt wurden. Die im Überschuss angewendeten isomorphen Mischungen wurden mit dem verdünnten Alkohol in Glasstöpselflaschen gefüllt, so dass noch etwas Luft in den Flaschen blieb. Die Flaschen wurden an die Speichen eines im Thermostaten vertikal rotierenden Rades befestigt, so dass die festen Stoffe in der Flüssigkeit suspendiert blieben. Nach Ablauf der für die Sättigung für erforderlich gehaltenen Zeit blieben die Flaschen im Thermostaten still stehen, bis der feste Stoff sich zu Boden gesetzt hatte. Von der klaren Flüssigkeit wurden dann mit einer Pipette 20 ccm herausgenommen und in Wasser auslaufen gelassen, wodurch die gelösten Benzolderivate praktisch vollständig ausfallen. Damit nicht schon in der Pipette Ausscheidung erfolgt, wird sie angewärmt. Die Fällung wird an stark wirkender Saugpumpe abfiltriert und nach Carius analysiert, das Halogensilber im Goochtiegel gewogen und chloriert. Die zur Anwendung gelangenden Mengen Bodenkörper waren im Vergleich zu dem in Lösung gehenden nicht so gross, dass die gelöste Menge vernachlässigt werden konnte, deshalb wurden nach den Versuchen auch die Bodenkörper analysiert.

Die Berechnung der Analysen geschah in folgender Weise. Es sei g das Halogensilber aus der Substanz, die in 20 ccm gelöst war, g_1 das daraus entstandene Chlorsilber, dann ist die Konzentration des Dibrombenzols in der Lösung $c_{bl} = 0{\cdot}5617\,(g - g_1)$, und die Konzentration des Dichlorbenzols in der Lösung ist $c_{cl} = 0{\cdot}7361\,g' - 0{\cdot}5617\,g$.

Die Resultate der Lösungsversuche sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die im Liter gelösten Mole der beiden Stoffe sind mit 10^3 multipliziert in Spalte 3 und 4 eingetragen. Zum bessern Vergleich sind die Mole der Stoffe im Dampfraum über gleich zusammengesetzten Bodenkörpern, multipliziert mit 10^6, in Spalte 5 und 6 danebengestellt. Um zu sehen, wie weit das Molverhältnis in der Lösung und im Dampfraum konstant ist, wie weit also der Henrysche Satz für vorliegende Körper Gültigkeit hat, sind diese Verhältniszahlen in Spalte 7 und 8 eingetragen.

Tabelle 4.

Lösen isomorpher Gemische von p-$C_6H_4Cl_2$ und p-$C_6H_4Br_2$ bei 49·1°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Nr.	Feste Phase Mol-% $C_6H_4Br_2$	Dauer des Versuches Stunden	Mole im Liter der Lösung × 10³ $C_6H_4Br_2$ c_{bl}	$C_6H_4Cl_2$ c_{cl}	Mole im Liter des Dampfes × 10⁶ $C_6H_4Br_2$ c_{bd}	$C_6H_4Cl_2$ c_{cd}	Molenverhältnis Lösung : Dampf $\frac{c_{bl}}{c_{bd}}$	$\frac{c_{cl}}{c_{cd}}$
1.	100·0	4	20·5	—	18·1	—	1·13	—
2.	90·6	4	21·4	(3·0)	20·0	30	1·07	0·10
3.	90·0	2½	21·9	(3·2)	20·0	32	1·10	0·10
4.	89·8	5	23·2	(2·8)	20·0	32	1·16	0·09
5.	89·4	2	22·3	(2·7)	20·0	34	1·12	0·08
6.	80·7	3	21·0	(5·7)	20·0	59	1·05	0·10
7.	59·3	3	20·2	(34·2)	18	125	1·12	0·27
8.	57·4	4½	19·7	41·4	18	131	1·09	0·32
9.	54·4	1¼	19·9	49·0	17½	140	1·14	0·35
10.	11·6	4	8·3	89·2	7	266	1·19	0·34
11.	0·0	4	—	109·8	—	307	—	0·36

Wie Spalte 7 zeigt, ist für das Bromid das Verhältnis der Konzentrationen in alkoholischer Lösung und Gasraum immer sehr nahe dem Mittel 1·12, so dass die Lösungen als für das Bromid gesättigt gelten dürfen. Wie zu erwarten war, löst sich das Bromid aus der isomorphen Mischung mit 59 % etwa ebenso reichlich, wie aus dem reinen Stoffe, die Mischungen mit 80 bis 90 % aber zeigen höhere Löslichkeiten, als das reine Bromid.

Was jedoch die Löslichkeit des Chlorids aus den chloridarmen Mischungen betrifft, so ist hier, wie Spalte 8 zeigt, die Sättigung nicht erreicht worden. Die Oberflächen der Kristalle sind hinsichtlich des Chlorids sehr bald erschöpft, wodurch die viel zu kleinen Löslichkeiten zur Beobachtung gelangen. Die hier erhaltenen Zahlen wurden deshalb eingeklammert. Es erschien deshalb unzulässig, durch Verlängerung der Zeit und Erneuerung der Oberfläche durch nochmaliges Zerkleinern diesen Fehler zu beseitigen, weil sonst — nach frühern Erfahrungen — auch die Übersättigungen für Bromid verschwunden wären, diese zu zeigen, war aber der Zweck der Versuche[1]), und dieser Zweck war erreicht.

Um womöglich direkt nachzuweisen, dass sich isomorphe Mischungen mit 60 bis 100 Mol-% Bromid bei längerer Berührung mit Lösungsmitteln in der vorausgesetzten Weise entmischen, haben wir eine solche Mischung mit 92·5 Mol-% Bromid äusserst fein pulverisiert und dann mehrere Tage lang mit dem vorher auch benutzten Lösungsmittel bei

[1]) Zudem hinderte der Übertritt G. Dahmers in die Technik eine Fortsetzung der Arbeit.

49·1° geschüttelt. Nachdem sich das Pulver in, dem Aussehen nach, ganz gleichmässige Kriställchen verwandelt hatte, wurden diese durch Thouletsche Flüssigkeit fraktioniert. Beide Fraktionen wurden für sich nochmals mit derselben Lösung vom Volumengewicht 2·237 (bei 22°) durchgeschüttelt, wobei weitere Scheidung eintrat, was noch mehrfach wiederholt wurde. Die Scheidung ist hier viel schwieriger, als bei festen Mineralien, weil die Kriställchen dieser organischen Stoffe so leicht zusammenbacken und nicht ganz gut benetzt werden. Schliesslich wurden so zwei Hauptfraktionen erhalten, die analysiert wurden, während eine dritte, schwache Fraktion zur Analyse leider nicht hinreichte. Die Analyse wurde durch Volumengewichtsbestimmung[1]), Schmelzpunktsbestimmung[2]) und auf chemischem Wege durchgeführt; so ergab sich:

	Volumengewicht	Schmelzpunkt	Mol-% Bromid, ber. aus		
			Volumengewicht	Schmelzpunkt	Chemisch
Leichtere Fraktion	2·215	84·0	91·3	91·2	91·4
Angewandte Mischung	2·224	84·4	92·5	92·5	92·5
Schwerere Fraktion	2·236	85·1	94·1	94·4	94·0

Das Volumengewicht der reinen Substanz $C_6H_4Br_2$ wurde zu 2·280 gefunden[3]), für jedes Mol-% $C_6H_4Cl_2$ sinkt diese Zahl um 0·0075, wonach die Zusammensetzung der Mischung aus ihrem Volumengewicht berechnet werden kann. Alle drei Analysenmethoden zeigen in bester Übereinstimmung, dass sich die ursprüngliche Mischung mit 92·5 Mol-% Bromid tatsächlich in eine solche mit rund 91 und eine solche mit rund 94% gespalten hat. Eine scharfe Trennung in die Mischung mit 57% und das überschiessende reine Bromid kann natürlich nie gelingen, da ja die verschiedenen Kristallisationen nicht nur mechanisch aneinanderhaften, sondern auch isomorph auf das innigste miteinander verwachsen werden. Deshalb muss eine wie oben gefundene Andeutung der Entmischung schon als sehr zufriedenstellendes Resultat hingenommen werden.

---

[1]) Vergl. hierzu diese Zeitschr. **3**, 507 ff. usw. (1889).

[2]) Vergl. hierzu diese Zeitschr. **50**, 67 ff. (1904).

[3]) Schröders Zahl 2·220 (Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 563) ist viel zu klein. Wir arbeiteten nach der Schwebemethode, die für solche Zwecke die bei weitem zuverlässigste ist.

Clausthal im Harz, November 1904.

Referate.

13. Über alkoholische Gärung I. von R. O. Herzog (Zeitschr. f. physiol. Chem. **37**, 149—160. 1902/3). Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung von Glukose und Lävulose bei Gegenwart von Zymin (ein nach Albert, Buchner und Rapp durch Töten von Hefe mittels Aceton erhaltenes Handelsprodukt, welches seine Gärkraft ziemlich lange erhält) gemessen. Der Fortgang der Reaktion lässt sich durch Wägung des gebildeten Kohlendioxyds bequem verfolgen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden sowohl nach der gewöhnlichen, für Reaktionen erster Ordnung geltenden Formel, wie auch nach der von V. Henri (39, 194) für die Wirkung der Invertase aufgestellten, berechnet. Erstere scheint den Vorgang besser wiederzugeben. Für verschiedene Anfangskonzentrationen von Zucker ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht die gleiche. Aber auch die von Duclaux angenommene Beziehung, dass Anfangskonzentration mal Geschwindigkeitskonstante konstant bleibt, besteht nicht. Die in Gegenwart verschiedener Zyminmengen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind annähernd dem Quadrate der anwesenden Enzymmenge proportional. Zwischen 14 und 28° stellt die van 't Hoff-Arrheniussche Gleichung die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ziemlich gut dar. Für höhere Temperaturen gilt sie nicht mehr, weil die gleichzeitig mit dem Zymin vorhandenen tryptischen Enzyme dasselbe bald zerstören.

Es ist selbstverständlich, dass die Wirksamkeit der verschiedenen Zyminpräparate sehr ungleich ist, und dass nur mit demselben Präparat gleichzeitig ausgeführte Versuche untereinander verglichen worden sind.

A. Kanitz.

---

14. Fermentreaktion und Wärmetönung von R. O. Herzog (Zeitschr. f. physiol. Chem. **37**, 383—395. 1902/3). Eine Zusammenstellung der Wärmetönung bei den Reaktionen, welche durch Enzyme beschleunigt werden. Bei den hydrolytischen Reaktionen ist die Wärmetönung nicht sehr verschieden von Null, bei Gärungs- und Oxydationsvorgängen dagegen eine deutlich positive. Nach dem Verf. ergibt sich daraus, „dass die reinen Stoffwechselvorgänge mit geringem oder keinem Energieverlust für den Körper verbunden sind, während die Organismen bei den Gärungen und Oxydationen bedeutende Wärmemengen gewinnen."

A. Kanitz.

---

15. Zur Biologie der Hefe von R. O. Herzog (Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 396—399. 1902/3). Wie E. Cohen aus O. Hertwigs Versuchen die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit der Froscheier von der Temperatur berechnet hatte, so berechnet Verf. aus E. Chr. Hansens Versuchen (Résumé du Compte-Rendu d. Labor. d. Carlsberg II (2), S. 13, 1883) die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ascosporenbildung bei Hefen (Saccharomyces Pastorianus I,

u. S. cerevisiae I) von der Temperatur. Die erhaltenen Kurven zeigen grosse Ähnlichkeit mit denen, welche zuerst Tammann für Fermente erhalten hat. Die von van 't Hoff beobachtete Regel — bei einer Erhöhung der Temperatur um 10° steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Doppelte bis Dreifache — trifft auch hier zu. *A. Kanitz.*

---

16. Über asymmetrische quartäre Ammoniumsalze der Tetrahydroisochinolinreihe von E. Wedekind und R. Oechsler (Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1158—1163. 1903). Sowohl aus *N*-Benzyltetrahydroisochinolin + Jodessigsäureäthylester, wie aus Tetrahydroisochinolino-*N*-essigsäureäthylester + Benzyljodid erhielten Verff. denselben Benzyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester $[C_6H_4 : C_3H_6 : N(C_7H_7)(CH_2 . CO_2C_2H_5)J]$ vom Zersetzungspunkte 154—155°. Schon früher hatten Verff. Äthylbenzyltetrahydroisochinoliniumjodid auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt und dasselbe Salz erhalten. Da die Versuchsbedingungen im referierten Falle derartige waren, dass sie das Auffinden von isomeren Salzen ausserordentlich begünstigt haben, so folgern Verff., dass quartäre Ammoniumsalze mit einem asymmetrischen Stickstoffatom im allgemeinen nicht in isomeren Formen auftreten.

Danach ergibt sich eine weitere Analogie zwischen Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und solchen, die ein asymmetrisches Stickstoffatom enthalten: beide Körperklassen existieren nur in einer inaktiven Form, welche aber in beiden optisch-aktiven Komponenten zerlegt werden kann. Von der durch den Valenzwechsel des Stickstoffatoms bedingten relativen Unbeständigkeit abgesehen, sind die asymmetrischen Stickstoffverbindungen von den entsprechenden asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen nur dadurch verschieden, dass sie stets Elektrolyte sind und in wässeriger Lösung asymmetrische — gegebenen Falls auch aktive — Ionen bilden. *A. Kanitz.*

---

17. Über die erregende und hemmende Wirkung der Elektrolyte auf Muskelzuckungen und auf die Überempfindlichkeit der Haut von J. Loeb (Decennial Publications of the university of Chicago). **Ist die erregende und hemmende Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung?** von J. Loeb (Arch. f. d. ges. Physiol. **91**, 248. 1902). **Über Eireifung** von J. Loeb (Arch. f. d. ges. Physiol. **93**, 59. 1902. **Weitere Untersuchungen über die entgiftenden Ionenwirkungen und die Rolle der Wertigkeit der Kationen bei diesen Vorgängen** von J. Loeb und W. J. Gies (Arch. f. d. ges. Physiol. 93, 246. 1902). Aus dieser Erweiterung früherer Untersuchungen (siehe **48**, 745) mögen folgende Punkte als besonders interessant hervorgehoben werden: rhythmische Muskelzuckungen, die in reinen Lösungen einwertiger Kationen auftreten, werden durch kleine Mengen vieler zweiwertiger Kationen ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$) gehemmt; gewisse zweiwertige Kationen ($Ba^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$) regen dagegen zu rhythmischen Zuckungen an, die allerdings einen etwas andern Charakter tragen. Der Hebereflex, der eintritt, wenn man einen Frosch, dessen Hirn vom Rückenmark getrennt ist, mit den Füssen in eine Elektrolytlösung taucht, hängt stark von der Natur der Kationen ab; bei dreiwertigen beobachtet man ihn bei weit geringern Konzentrationen als bei zweiwertigen, bei diesen bei weit geringern Konzentrationen als bei einwertigen, $Ag^{\cdot}$-, $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion haben eine stärkere Wirkung, als es

ihrer Wertigkeit entspricht: lauter Beziehungen, wie sie auch bei der Fällung negativer Kolloidlösungen durch Elektrolyte auftreten. Der Gedanke, dass die Befruchtung eine Beschleunigung der im Ei langsam verlaufenden, lebenverlängernden Vorgänge, bzw. eine Hemmung der zerstörenden Prozesse bedeutet, wird durch folgende Beobachtungen wahrscheinlich gemacht: reife, unbefruchtete Eier eines Seesterns (Asterias Forbesii) gehen rasch von selbst zugrunde, während unreife unter denselben Bedingungen am Leben bleiben; diejenigen Einflüsse, welche die Reifung begünstigen, (OH-Ion, Sauerstoff), begünstigen auch das Absterben, diejenigen Einflüsse, welche die Reifung unreifer Eier hemmen (z. B. $H^{\cdot}$-Ion), wirken befruchtend auf reife Eier. *H. Freundlich.*

---

18. **Zur Kenntnis des Lecithins, Kephalins und Cerebrins aus Nervensubstanz** von W. Koch (Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chem. **36**, 134. 1902). **Die Lecithane und ihre Bedeutung für die lebende Zelle** von W. Koch (Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chem. **37**, 181. 1903). Der Verf. beschreibt Herstellungsmethoden für das Lecithin und verwandte Stoffe (Kephalin, Cerebrin; als Klassennamen für die ganze Stoffgruppe schlägt er „Lecithan“ vor). Dieselben werden von Wasser benetzt und quellen zu kolloidalen Lösungen auf; dieselben erweisen sich als negativ, weichen aber in vielen Hinsichten von negativen, anorganischen Solen ab; sie gleichen den von Bechhold untersuchten Bakterienemulsionen (siehe **48**, 385); einwertige Kationen fällen nicht, wohl aber zweiwertige, während dreiwertige (vielleicht nur bei den vom Verf. untersuchten Konzentrationen, Anm. d. Ref.) keine Wirkung ausüben. Der Antagonismus zweier Ionenarten verschiedener Wertigkeit bezüglich der Fällung, wie ihn Bechhold beobachtet hat, macht sich auch hier bemerkbar. Von Bedeutung für den Stoffwechsel der Zelle dürfte auch die in den Lecithanen enthaltene ungesättigte Fettsäure sein: diese ist Oxydationswirkungen zugänglich, Lecithin dunkelt an der Luft, Kephalin verharzt rasch. *H. Freundlich.*

---

19. **Über chemische Anfärbungen mikroskopischer Schnitte und fester Eiweisskörper** von M. Heidenhain (Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie und f. mikrosk. Technik **19**, 431. 1903). **Neue Versuche über die chemischen Umsetzungen zwischen Eiweisskörpern und Anilinfarben, insbesondere unter Benutzung der Dialyse** von M. Heidenhain (Arch. f. d. ges. Physiol. **96**, 440. 1903). Hatte der Verf. in einer frühern Mitteilung (siehe **45**, 384) gezeigt, dass Eiweisslösungen mit einer Anilinfarbsäure Fällungen geben, die wie das Anilinfarbsalz gefärbt sind, so beobachtet er ein gleiches für Eiweissflocken und Lymphdrüsenschnitte, also für festes Eiweiss.

In seiner zweiten Mitteilung beschreibt der Verf. interessante Versuche über die Dialyse von Eiweisslösungen, die Wechselwirkung derselben mit Lösungen von Anilinfarbstoffen, aus denen jedenfalls hervorgeht, dass hier Adsorptionserscheinungen (Oberflächeneinflüsse) vor allem zu berücksichtigen sind. Die fällende Wirkung von Neutralsalzen, der grosse Einfluss eines winzigen $H^{\cdot}$-Ion- oder OH'-Ionüberschusses u. a. m. werden dann verständlich. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet dürften zu interessanten Ergebnissen führen.

H. Freundlich.

---

20. Über die kleinstmögliche Grösse von Lebewesen von L. Errera (Recueil de l'Institut botanique [Université de Bruxelles] 6, 73. 1903). Die kleinsten bisher beobachteten Lebewesen hatten eine Grösse von etwa 0·1 μ. Der Verf. berechnet auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Gastheorie die in einem solchen Organismus vorhandene Anzahl Moleküle, bzw. Atome und gelangt zu einer Kleinheitsgrenze unter der Annahme, dass von dem Element, das in geringster Menge vorhanden ist, nicht weniger als ein Atom vorhanden sein kann. Es ergibt sich so eine Grösse, die nicht mehr weit von der bisher als keinsten beobachteten liegt. *H. Freundlich.*

---

21. Untersuchungen über das fettspaltende Ferment des Magens von W. Stade (Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 3, 291. 1902). Das fettspaltende Ferment des Magens, das Magensteapsin, wirkt nur auf gut emulgiertes Fett deutlich ein. Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs ist der Fermentmenge direkt, der abgespaltenen Fettsäuremenge umgekehrt proportional. Der Einfluss der ursprünglichen Fettmenge lässt sich nicht so einfach kennzeichnen: bei kleinen Fettmengen ist die abgespaltene Fettsäuremenge diesen proportional (grössere Anzahl von Emulsionskugeln, entsprechend grössere Angriffsoberfläche); bei grossen Fettmengen nimmt die abgespaltene Fettsäuremenge bei Zunahme der ursprünglichen Fettmenge ab (es tritt wohl Flockung und damit Verkleinerung der Angriffsoberfläche ein). *H. Freundlich.*

---

22. Über den Einfluss der Hydroxylionen auf die tryptische Verdauung von A. Kanitz (Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 75. 1902). Hydroxylion begünstigt die tryptische Verdauung; ein Optimum der Wirkung liegt bei einer Konzentration von 0·005—0·014-normal. *H. Freundlich.*

---

23. Antifermente im Pflanzenorganismus von J. Czapek (Ber. d. d. bot. Ges. 21, 229. 1903). **Stoffwechselprozesse bei hydrotropischer und phototropischer Reizung** von F. Czapek (Ber. d. d. bot. Ges. 21, 243. 1903). In diesen interessanten Untersuchungen zeigt der Verf., dass, während die in ungereizten Wurzelspitzen enthaltene Homogentisinsäure durch ein vorhandenes Enzym rasch oxydiert wird, in geotropisch gereizten Wurzelspitzen ein Antienzym entsteht, das die Oxydation hintanhält. Dasselbe findet sich im Filtrat des aus zerriebenen Wurzelspitzen entstandenen Breies, lässt sich daraus mit Alkohol fällen usw. Die hemmende Wirkung beruht nicht auf einer Zerstörung des Enzyms durch das Antienzym, sondern auf einer Bindung desselben: denn bei höherer Temperatur gewinnt das weniger temperaturempfindliche Enzym seine Wirksamkeit wieder, weil das Antienzym zerstört wird. Die Wirkung des Antienzyms ist sehr spezifisch: das aus den Wurzelspitzen einer Pflanzenart gewonnene Antienzym zeigt nur bei nahe verwandten Pflanzenarten den gleichen hemmenden Einfluss, nicht bei entfernter verwandten. Das für das Spiel der Enzyme so charakteristische Verhalten tritt auch hier wieder auf: Bindung des Enzyms durch das Antienzym, streng spezifische Wirksamkeit.

Auch in hydro- und phototropisch gereizten Wurzelspitzen, bzw. andern Pflanzenteilen entsteht ein ähnlich sich verhaltendes Antiferment; ob es mit dem in derselben Pflanze bei geotropischer Reizung entstehenden identisch ist oder nicht, haben die Versuche des Verf. noch nicht entschieden. *H. Freundlich.*

---

24. Das Verhalten des Diphtheriegiftes von Th. Madsen (Centralbl. für Bakteriol., Parasitenkunde u. Infektionskrankh. 34, 630. 1903). Der Verf. ist bei der Untersuchung des Diphtherietoxins und -antitoxins zu entsprechenden Ergebnissen gelangt, wie bei dem Tetanolysin (siehe Arrhenius und Madsen, 44, 7).

H. Freundlich.

---

25. Beobachtungen und Betrachtungen über embryonale Substanz von F. Noll (Biol. Centralbl. 23, 281, 321, 401. 1903). Von den mancherlei wertvollen Gedanken, die in diesen Aufsätzen ausgesprochen sind, haben einige auch für den Physikochemiker Interesse. Der Verf. betont mit Recht, dass man bei dem Vererbungsvorgang die „vererbten Anlagen" in der Eizelle nicht als stofflich (etwa als besondere Molekülgruppen) vorhanden ansehen darf, sondern, dass vielmehr die auf das Ei übertragenen Stoffe, als Enzyme wirkend, Reaktionen auslösen oder hemmen. Beim Wachstumsvorgang legt der Verf. nicht das Hauptgewicht auf das Vorhandensein von „embryonaler Substanz" an den Entwicklungsstellen des Organismus (den Vegetationspunkten der Pflanzen usw.); d. h. nicht das Vorhandensein von dichtem, körnigem Protoplasma, „embryonaler Substanz" bedingt das Wachstum. Nein, die Gestaltung der äussern Haut, die mit der Grösse des Krümmungsradius sich ändernde Kohäsions-, bzw. Oberflächenspannung der Grenzschicht (je nachdem man die Haut als zähe Flüssigkeit oder als nicht vorhanden ansieht) wirkt als Reiz und verursacht das Entstehen von embryonalem Protoplasma aus somatischem Protoplasma; d. h. der „Formreiz" vermag das Protoplasma des ausgewachsenen Organismus so zu verändern, dass es befähigt wird, den Wachstumsvorgang zu veranlassen. *H. Freundlich.*

---

26. Neuere Versuche mit Kampfocarbonsäure. V. bis VIII. Mitteilung von J. W. Brühl (Ber. d. d. chem. Ges. 36, 668—673, 1305—1313, 1722—1732, 4272—4294. 1903). Aus den Farbenreaktionen der Kampfocarbonsäure und ihrer Ester mit Eisenchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln lässt sich schliessen, dass in methyl- und äthylalkoholischer Lösung vor allem die Enolform vorhanden ist, in nicht dissociierenden Lösungsmitteln (Benzol usw.) die Ketoform. In wässeriger Lösung ist gleichfalls die Enolform vorherrschend, was aus der Farbreaktion der kampfocarbonsauern Ester mit Eisenchlorid erkennbar ist; dass die Kampfocarbonsäure selbst diese nicht gibt, lässt sich daraus erklären, dass die Farbe der nichtdissociierten Verbindung zukommt, die in wässeriger Lösung nur in kleinem Betrage vorhanden ist.

Von Interesse ist noch die Beobachtung, dass, während die Jodkampfocarbonsäure äusserst zersetzlich ist, sich das jodkampfocarbonsaure Methyl nur sehr schwer verseifen lässt, im Gegensatz zum kampfocarbonsauern Methyl; auch die alkylierten kampfocarbonsauern Ester sind der Verseifung gegenüber sehr beständig. *H. Freundlich.*

---

27. Oberflächenspannung und Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel von F. v. Lerch (Drud. Ann. 9, 434—441. 1902). Es wurde die Änderung untersucht, welche die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Wasser und Benzol durch Zusätze erfährt, und zwar wurde durchgehends eine Verminderung beobachtet. Dies erklärt sich daraus, dass sich nach den von

Nernst (**9**, 137) angestellten Überlegungen an der Grenzfläche eine Doppelschicht ausbilden muss, wenn den Ionen eigene Teilungskoeffizienten zugeschrieben werden, und diese Doppelschicht nach der Helmholtzschen Theorie der kapillarelektrischen Vorgänge die Oberflächenspannung herabsetzt. Säuren und Basen wirken am stärksten, Neutralsalze kaum merklich. Dementsprechend tritt beim allmählichen Zusatz eines Alkalis zu einer Säure im Neutralisationspunkt ein Maximum auf, und in diesem Punkt sind dann sehr kleine Mengen sowohl der Säure, als der Base sehr wirksam. Im Anschluss hieran konnten auch die Erscheinungen bei einem aus Wasser und Benzol, zwischen denen ein Elektrolyt verteilt war, aufgebauten Kapillarelektrometer, die schon durch eine Untersuchung von Krouchkoll (**4**, 493) bekannt waren, durch Konzentrationsänderungen erklärt werden. *V. Rothmund.*

---

28. Über die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen von G. C. Schmidt (Drud. Ann. **9**, 703—711. 1902). Da nach W. Wien die Kanalstrahlen eine positive Ladung mit sich führen, so war zu vermuten, dass sie auf Salze entgegengesetzt wirken, wie die Kathodenstrahlen (vgl. darüber die Arbeit des Verfassers **49**, 507), also oxydierend wirken. Dies wurde jedoch nicht beobachtet, vielmehr haben sie zunächst nur eine zersetzende Wirkung. Kupfer und andere Metalle werden allerdings oxydiert, doch ist dies nach dem Verf. keine direkte Wirkung der Kanalstrahlen, sondern eine Folge der Spaltung des Sauerstoffs in seine Atome. Auch wurden Lumineszenzerscheinungen beobachtet, die jedoch schnell abnehmen. *V. Rothmund.*

---

29. Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. II. Mitteilung: **Die Leitfähigkeit von Metalloxyden und Metallsulfiden** von Franz Streintz (Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse 111 (IIa) März 1902. — Drud. Ann. **9**, 854—885. 1902). Die in der ersten Mitteilung des Verf. (**35**, 113) bei der Untersuchung von Platinmohr und Kohlenstoff benutzte Methode kam im wesentlichen auch hier zur Anwendung; doch wurde bei höhern Temperaturen natürlich auf die Einpressung der pulverförmigen Substanz in Hartgummizylinder verzichtet und in Ermangelung eines andern geeigneten Isoliermaterials die Substanz in zylindrische Stäbe gepresst. Dabei wurde die eigentümliche Tatsache beobachtet, dass nur aus den Pulvern von Leitern sich gut zusammenhängende und metallisch glänzende Stäbe herstellen lassen. Einer bekannten Forderung der elektromagnetischen Lichttheorie entsprechend, erwiesen sich die weissen, gelben, roten und grauen, also alle hellen Pulver als Nichtleiter, aber auch unter den dunkelfarbigen Pulvern finden sich ziemlich viele, die wenigstens unter gewöhnlichen Verhältnissen zu den Nichtleitern zu rechnen sind. Das Ziel, bei dem gleichen Stoff metallische und elektrolytische Leitung aufzufinden, wurde nicht erreicht, vielmehr konnte bei keinem der untersuchten Stoffe eine elektrolytische Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Aus dem reichen und interessanten Beobachtungsmaterial sei im einzelnen noch folgendes hervorgehoben: Bleisuperoxyd ist ein auffallend guter Leiter; sein spezifischer Widerstand beträgt $10^4\,\sigma = 2{\cdot}3\,[1 + 0{\cdot}00065\,t]\,\Omega$, also nicht viel mehr als das Doppelte von demjenigen des Quecksilbers. Ganz verschieden davon verhält sich das Mangansuperoxyd, das einen spezifischen Widerstand von $10^4\,\sigma = 64000\,\Omega$ und einen

negativen Temperaturkoeffizienten besitzt. Sonst erwies sich unter den einfachen festen Oxyden noch das Silbersuperoxyd, das Kadmiumoxyd und das Quecksilberoxydul als Leiter; bei letzterm ist indes das gebildete metallische Quecksilber die Ursache der Leitfähigkeit. Fe_3O_4, Ni_2O_3, Co_2O_3, U_3O_8, Mo_2O_3, MnO, Mn_2O_3, PbO leiten den Strom nicht: das Kupferoxyd kann durch Erhitzen leitend gemacht werden, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls ein Nichtleiter. — Unter den dunkelfarbigen Sulfiden sind CoS und Sb_2S_3 Nichtleiter, NiS, FeS und das amorphe PbS schlechte Leiter, Cu_2S, CuS, MoS_2, HgS in der schwarzen Modifikation, PbS in der Form von Bleiglanz und Ag_2S gute Leiter, die drei letztern auch schon bei tiefer Temperatur. Besonders das Silbersulfid zeichnet sich, was schon Faraday und Hittorf beobachteten, durch ein ganz ungewöhnlich schnelles Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Temperatur aus. Vielfach sind die Vorgänge durch Nachwirkungserscheinungen kompliziert, welche durch die Entstehung verschieden gut leitender Modifikationen erklärt werden. *V. Rothmund.*

---

30. Das kritische Gebiet der Lösungen und die Erscheinungen der Opaleszenz von D. Konowalow (Drud. Ann. **10**, 360—392. 1903). **Über die Heterogenität der kolloidalen Sole (Antwort an die Herren G. Quincke und D. Konowalow)** von G. Bredig (Drud. Ann. **11**, 218—293. 1903). **Über die Trübung kritischer Lösungen** von D. Konowalow (Drud. Ann. **12**, 1160—1164. 1903). Die Arbeit von Konowalow hat zum Gegenstand die Untersuchung des Dampfdrucks einer Lösung in der Umgebung der kritischen Lösungstemperatur, um einen Zusammenhang dieser Grösse mit den eigentümlichen, von Guthrie, Rothmund (**26**, 446) und S. Friedländer (**38**, 385) untersuchten Opaleszenzerscheinungen aufzufinden. Zur Untersuchung gelangte das Flüssigkeitspaar Anilin-Amylen, das bei 14·5° seinen kritischen Lösungspunkt hat. Da der Partialdruck des Anilindampfes bei dieser Temperatur ein ausserordentlich geringer ist, kann der Partialdruck des Amylendampfes dem gesamten Druck als gleich angesehen, und nur der letztere gemessen werden. Die Messung erfolgte nach der dynamischen Methode durch Bestimmung der von einem bestimmten Luftvolumen fortgeführten Dampfmenge. Unterhalb der kritischen Temperatur haben die Kurven, welche die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Konzentration angeben, selbstverständlich ein geradliniges horizontales Stück, solange eben zwei Schichten koexistieren. Aber auch oberhalb der kritischen Temperatur ist die Form der Kurven der beschriebenen noch so ähnlich, dass man an den Kurven unmöglich die Homogenitätsgrenze erkennen kann. Es ist mit andern Worten in der ganzen Umgebung des kritischen Punktes, also in dem Gebiet, in dem die Opaleszenzerscheinung auftritt, die Veränderung des Dampfdrucks mit der Konzentration und somit der zu einer Änderung der letztern erforderliche Arbeitsaufwand ausserordentlich klein, und hierin liegt eine bemerkenswerte Analogie mit den kolloidalen Lösungen. Die Ursache der Opaleszenz in beiden Fällen sieht der Verf. in den vorhandenen feinen Staubteilchen, die ein Zentrum ungleicher Anziehung für die Bestandteile der Lösungen bilden sollen. Merkliche Hüllen von anderer Zusammensetzung, und somit eine deutliche Opaleszenz, kann aber nur dann auftreten, wenn die Trennung der beiden Bestandteile keinen erheblichen Arbeitsaufwand erfordert, also im kritischen Lösungsgebiet und bei kolloidalen Lösungen. — Bredig hebt zunächst einer Bemerkung von Quincke (Drud. Ann. **9**, 1033.

1902) gegenüber hervor, dass er in seiner Arbeit über „anorganische Fermente“ den ausführlichen Nachweis für die zweiphasige Natur der kolloidalen Lösungen erbracht habe. — Zu der Arbeit von Konowalow bemerkt Verf., dass er früher die geringe Arbeitsleistung, welche zur Entfernung des Lösungsmittels erforderlich ist, als charakteristisch für die kolloidalen Lösungen hervorgehoben, dass bereits Friedländer auf seine Veranlassung die Eigenschaft der opalisierenden kritischen Lösungen, einen Lichtstrahl polarisiert zurückzuwerfen, festgestellt habe; die den Staubteilchen von Konowalow zugeschriebene Rolle bei der Entstehung der Trübung hält er für unwahrscheinlich. — Konowalow entgegnet in seiner zweiten Abhandlung, dass er die geringe Veränderlichkeit der Dampfspannung mit der Konzentration nicht für kolloidale, wohl aber für kritische Lösungen als neue Tatsache angegeben habe, führt eine weitere Beobachtung der Erscheinung an und hält an seiner Auffassung von der Rolle des Staubes bei kritisch getrübten und kolloidalen Lösungen fest. *V. Rothmund.*

---

31. Über die Ausflussgeschwindigkeit einiger Metalle von N. Wergin, J. Lewkojeff und G. Tammann (Drud. Ann. **10**, 647—654. 1903). Nach der früher (**50**, 241) beschriebenen Methode wurde die Ausflussgeschwindigkeit von verschiedenen Metallen bei Drucken von 500—3000 kg pro qcm und verschiedenen Temperaturen untersucht. Nach abnehmender Plastizität geordnet, ergab sich folgende Reihenfolge: *K, Na, Pb, Tl, Sn, Bi, Cd, Zn, Sb.* Eine Temperaturzunahme von 10° erhöht die Ausflussgeschwindigkeit ungefähr auf das Doppelte, hat also eine ähnliche Einwirkung wie auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Beim Zinn und Thallium treten bei 200, bzw. 180° Unregelmässigkeiten auf, die auf das Entstehen einer neuen polymorphen Form zurückzuführen sind. *V. Rothmund.*

---

32. Über das Auffinden von Umwandlungspunkten mit einem selbstregistrierenden Dilatographen von R. v. Sahnen und G. Tammann (Drud. Ann **10**, 879—889. 1903). Durch einen Registrierapparat wird die Dichte einer Substanz bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet und aus den Unregelmässigkeiten der Kurve auf Umwandlungspunkte geschlossen. Beim Natriumpyrophosphat zeigten sich solche bei 390 und 520°. Beim Bergkristall wurde bei etwa 500° eine Umwandlungstemperatur gefunden, doch war ihre Lage bei verschiedenen Stücken verschieden; die Ausdehnung nimmt hier nicht plötzlich, sondern langsam, wie bei Wachs, zu, als ob der Stoff nicht homogen wäre. Auch bei einer grössern Anzahl anderer anorganischer Salze konnten nach dieser Methode Umwandlungen nachgewiesen werden. *V. Rothmund.*

---

33. Die spezifische Wärme der Lösungen von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln von Carl Forch (Drud. Ann. **12**, 202—210. 1903). Verf. berechnet aus seinen Messungen unter Voraussetzung der Additivität der spezifischen Wärme diese Grösse für das gelöste Naphtalin und findet sie für Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Toluol, Benzol und Chloroform nur wenig verschieden von dem Werte für festes Naphtalin, während der für die Lösung in Äther gefundene Wert sich dem für flüssiges Naphtalin nähert.

V. Rothmund.

---

34. **Die bei dem Lösen von Naphtalin in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende Wärmetönung** von Carl Forch (Drud. Ann. 12, 211—217. 1903). Die Lösungswärme festen Naphtalins in Schwefelkohlenstoff wurde übereinstimmend mit der Schmelzwärme desselben gefunden; in Toluol, Benzol, Chloroform und Äther dagegen ergab sich der Wert als kleiner, und zwar in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln recht erheblich. *V. Rothmund.*

---

35. **Über gewisse Regelmässigkeiten der Molekularvolumina von anorganischen Salzen in wässeriger Lösung** von Carl Forch (Drud. Ann. 12, 591—601. 1903). Bei der Berechnung der Volumenänderung beim Lösungsvorgang hat man bisher immer vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel sich nicht ändert, oder dass die Volumenänderung sich ausschliesslich auf das Lösungsmittel erstreckt. Verf. lässt diese Voraussetzungen, von denen die eine offenbar ebenso willkürlich ist als die andere, fallen und versucht, die Molekularvolumina des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs unter blosser Voraussetzung der Additivität und geringer Veränderlichkeit mit der Konzentration zu berechnen. Durch Kombination von je zwei einander naheliegenden Messungen kann man dann die beiden unbekannten Molekularvolumina berechnen. Für Zucker findet man einen nahezu konstanten und von demjenigen des festen Zuckers wenig verschiedenen Wert. Viel kompliziertere und nicht einfach zu deutende Verhältnisse ergaben die Rechnungen des Verf. bei Elektrolyten. So findet er z. B. für Magnesiumsulfat in verdünnten Lösungen einen negativen Wert. Das Molekularvolumen in Lösung ergab sich fast durchweg kleiner als im festen Zustand, und zwar für die Salze aus einwertigem Kation und einwertigem Anion ungefähr gleich, ebenso für solche aus zweiwertigem Kation und einwertigem Anion usw. Ammoniumsalze, Natriumsulfat und Kadmiumsalze verhalten sich anomal. *V. Rothmund.*

---

36. **Die Abhängigkeit der Brechungsexponenten der Salzlösungen von der Konzentration** von J. Wallot (Drud. Ann. 11. 593—604. 1903). Nach einer Besprechung der frühern Versuche, die Brechungsexponenten von Salzlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration darzustellen, die im allgemeinen wenig befriedigende Resultate ergeben haben, leitet der Verf. auf einem von willkürlichen Annahmen nicht freien Weg eine neue Formel ab, die an fünf Beobachtungen von Schütt an Kochsalzlösungen geprüft und gut bestätigt gefunden wird. Die Extrapolation auf festes Salz zeigt dagegen gar keine Übereinstimmung. Da die Formel zwei Konstante enthält, kann das Resultat kann als beweiskräftig angesehen werden; jedenfalls wäre eine Ausdehnung der Rechnung auf ein sehr viel grösseres Versuchsmaterial erforderlich. Eigene Versuche hat der Verf. nicht ausgeführt. *V. Rothmund.*

---

37. **Eine indirekte Methode zur Bestimmung der Temperatur von Bädern flüssiger Luft** von U. Behn und F. Kiebitz (Drud. Ann. 12, 421—429. 1903). Die Methode besteht in der Ermittlung des spezifischen Gewichts der siedenden Luft durch einen Satz von Schwimmern aus Quarzglas oder Duraxglas. *V. Rothmund.*

---

38. Über die Farbe der Ionen von A. Pflüger (Drud. Ann. **12**, 430—443. 1903). Verf. hat eine quantitative Nachprüfung der bekannten Versuche von Ostwald über die Farbe der Ionen angestellt. Die Menge der von der Lösung durchgelassenen Strahlung wurde mittels einer Rubensschen Thermosäule gemessen. Untersucht wurden Permanganate und Salze des *p*-Rosanilins. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Forderungen der Dissociationstheorie.

V. Rothmund.

---

39. Kalorimetrische Messungen an flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff von Heinrich Alt (Dissertation, München 1903. — Auszug, Drud. Ann. **13**, 1010—1027. 1904). Die Messung der Verdampfungswärme wurde in der Weise ausgeführt, dass auf elektrischem Wege eine messbare Energiemenge zugeführt und die verdampfte Menge durch Wägung ermittelt wurde. Die Verdampfungswärme des Stickstoffs nimmt zwischen —210·05 und —196·2° mit steigender Temperatur linear ab, beim Sauerstoff dagegen ist zwischen —201·3 und —182·8° die Kurve stark gekrümmt. Beim Siedepunkt fand der Verf. für

Sauerstoff (—182·4°)	52·02 ± 0·15 kal.
Stickstoff (—195·67°)	48·58 ± 0·18 kal.

Eine Modifikation der Methode erlaubt auch eine Bestimmung der spezifischen Wärme der flüssigen Stoffe, indem ein durch Absaugen unterkühltes Quantum Flüssigkeit plötzlich unter atmosphärischen Druck gesetzt wird. Innerhalb der oben angegebenen Temperaturgrenzen erwies sich die spezifische Wärme beider Stoffe als ziemlich unabhängig von der Temperatur, so dass man das Mittel aus den Messungen nehmen kann. Es ergab sich:

für Sauerstoff	0·347 ± 0·014,
für Stickstoff	0·430 ± 0·008.

Letzterer Wert stimmt genau mit dem von Dewar erhaltenen überein. — Berechnet man nach der Clapeyronschen Formel aus der Verdampfungswärme und der von K. T. Fischer und dem Verf. ermittelten Dampfspannungskurve das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes (die Berechnung ist im Auszug in Drud. Ann. weggelassen), so findet man für den Sauerstoff erhebliche Abweichungen von den Gasgesetzen, und zwar ist das Produkt *PV* grösser als der nach den Gasgesetzen berechnete Wert. Anderseits führen die Messungen von Dewar, wie auch die Berechnung aus der Veränderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur zu dem Resultat, dass dies Produkt kleiner sein müsse. Verf. glaubt, dass der Widerspruch zu erklären ist durch die Entstellung der Dampfspannungskurve infolge von Siedeverzügen, und dass eine Abweichung des Sauerstoffs von den Gasgesetzen im Sinne eines zu kleinen Wertes von *PV* vorliegt. Viel kleiner sind die Abweichungen beim Stickstoff. Bei beiden Stoffen berechnet sich nach der bekannten Formel für die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes diese Grösse als negativ; es wird also bei der adiabatischen Ausdehnung des Dampfes Kondensation eintreten. *V. Rothmund.*

---

40. Erhöhung der kalorimetrischen Messgenauigkeit durch Anwendung von Platinthermometern von W. Jäger und H. v. Steinwehr (Verh. d. d. phys. Ges. **5**, 353. 1903). Die Genauigkeit, welche sich für kalorimetrische Messungen bei Anwendung von Quecksilberthermometern erreichen lässt, beträgt hauptsächlich wegen der Kaliberfehler der letztern höchstens ein bis zwei Promille. Da-

gegen sind Widerstandsthermometer frei von diesen Fehlern. Das von den Verff. ausgearbeitete Verfahren gestattet eine Erhöhung der Genauigkeit auf etwa das Zehnfache des mit dem Quecksilberthermometer bei einem doppelt so grossen Temperaturintervall erreichten. Es eröffnet sich dadurch die Aussicht auf eine erhebliche Erhöhung der Genauigkeit kalorimetrischer Messungen.

V. Rothmund.

---

41. **Ein Verfahren zur Steigerung der Kapazität der Akkumulatoren** von C. Heim (Elektrotech. Zeitschr. 1901, 1—9). Das Verfahren besteht in der Anwendung höherer Temperatur, wodurch die Kapazität sehr erheblich, um 2—3% pro Grad, gesteigert wird. Der Wirkungsgrad dagegen nimmt mit erhöhter Temperatur ab, doch nicht sehr viel. Die Erklärung der Kapazitätserhöhung ist nicht oder jedenfalls nur zu einem kleinen Teil in der Änderung des Widerstands und der Spannung durch die Temperatur zu suchen, sondern in der Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit der Säure in der aktiven Masse. Erwärmung wirkt wie Verminderung der Stromdichte. *V. Rothmund.*

---

42. **Beiträge zur Thermochemie der Normalelemente mit verdünnter Lösung** von W. Jäger (Verh. d. d. phys. Ges. **3**, 48. 1901). Im Anschluss an die Untersuchungen von E. Cohen (**34**, 62 und 612. 1900) wird aus Messungen von Clarkschen Elementen mit ungesättigter Zinksulfatlösung die Lösungswärme und Löslichkeit des Zinksulfats berechnet und in Übereinstimmung mit der Beobachtung gefunden. *V. Rothmund.*

---

43. **Die Berechnung der Isothermen** von C. Dieterici (Drud. Ann. 5, 51—88. 1901). Der Verf. schlägt eine neue Form der Zustandsgleichung vor, bei welcher nicht, wie bei derjenigen von van der Waals, durch ein additives Glied dem Einfluss der Kohäsion Rechnung getragen wird, sondern durch Multiplikation mit einer Exponentialfunktion der Dichte. Die Gleichung nimmt dann die Form:

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\frac{c}{v}}$$

an. Sie besitzt, wie man leicht sieht, ebenso wie diejenige von van der Waals, die mathematischen Eigenschaften, welche nötig sind, um die Isothermen darzustellen, z. B. einen Wendepunkt, der die kritische Isotherme ergibt. Das kritische Volumen ergibt sich daraus $= 2b$. Die Grösse c lässt sich als Funktion der Temperatur und der kritischen Konstanten darstellen. Wenn man b als Konstante behandelt, so erhält man eine ganz gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Young am Isopentan. Um einen bessern Anschluss an diese zu erhalten, ist es aber notwendig, b als Funktion der Dichte anzusetzen, wodurch dann auch eine Darstellung des flüssigen Zustands bei verschiedenen Stoffen ermöglicht, aber auch die Rechnung erheblich komplizierter wird. *V. Rothmund.*

---

44. **Volumenänderung des Quecksilbers beim Übergang aus dem starren, in den flüssigen Zustand, und thermische Ausdehnung des starren Quecksilbers** von L. Grunmach (Phys. Zeitschr. **3**, 134—136. 1901). Der Ausdehnungskoeffizient des festen Quecksilbers ergab sich = 0·000123. Beim Schmelzen vergrössert das Quecksilber sein Volumen auf das 1·050982fache. *V. Rothmund.*

45. Über das Verhalten einiger Legierungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz von F. A. Schulze (Habilitationsschrift, Leipzig 1902. — Drud. Ann. **9**, 555—589. 1902. — Auszug: Naturw. Rundschau **17**, 1. 1902). Nach einer Zusammenstellung der in bezug auf das Wiedemann-Franzsche Gesetz bekannten Tatsache für Metalle und Legierungen teilt der Verf. seine eigenen Versuche mit, durch welche die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität bei den Legierungen Wismut—Blei, Wismut—Zinn, Zink—Zinn in verschiedener Zusammensetzung ermittelt wurde. Der Quotient aus beiden Leitfähigkeiten, welcher bei genauer Gültigkeit des genannten Gesetzes eine Konstante sein sollte, zeigte sich bei den Legierungen im allgemeinen grösser als bei den reinen Metallen. Ein Parallelismus beider Grössen war aber insofern erkennbar, als die Legierung Zinn—Zink, bei welcher die Elektrizitätsleitung sich additiv aus derjenigen ihrer Bestandteile berechnen lässt, mit grosser Annäherung ein gleiches Verhalten für die Wärmeleitfähigkeit zeigt, während bei den andern untersuchten Legierungen dies für beide Eigenschaften nicht mehr der Fall ist, sondern bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Minimum auftritt. *V. Rothmund.*

---

46. Beiträge zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften von Silberspiegeln von Curt Grimm (Dissertation, Leipzig 1901). Es wird die von Oberbeck, Lüdtke u. a. beobachtete Veränderung von auf Glas niedergeschlagenen Silberspiegeln, die sich namentlich in einer Widerstandsabnahme äussert, einer genauern Untersuchung unterzogen und die Faktoren, welche sie beeinflussen, im einzelnen studiert. Am stärksten wirkt Temperaturerhöhung, während das Licht, entgegen der Angabe anderer Beobachter, ohne direkte Einwirkung zu sein scheint. Der Silberspiegel hat keine Kohärereigenschaften. Verf. erklärt die Erscheinungen durch den Übergang des zuerst niedergeschlagenen „molekularen" Silbers in normales Silber. *V. Rothmund.*

---

47. Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit von Argon nach der Methode von Schleiermacher von Walther Schwarze (Dissertation, Halle 1902. — Drud. Ann. **11**, 303. 1903). — **Die Wärmeleitung des Argons, bestimmt nach der Methode von Stefan-Winkelmann** von Otto Mehliss (Dissertation, Halle 1902). Der Wert der Wärmeleitfähigkeit des Argons ist vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie von Interesse, weil sich auf Grund derselben eine einfache Beziehung zwischen ihr und der innern Reibung bei einatomigen Gasen ergibt. In den beiden, aus dem physikalischen Institut in Halle hervorgegangenen Arbeiten ist diese Grösse nach zwei verschiedenen Methoden gemessen worden. In bezug auf die Einzelheiten der sorgfältig durchgeführten Messungen muss auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Schwarze findet die Wärmeleitfähigkeit bei 0° von Luft = 0·00005690, von Argon = 0·00003894. Mehliss findet 0·000058, bzw. 0·000038. Auf Grund der kinetischen Gastheorie dagegen berechnet sich aus der innern Reibung und der spez. Wärme für Argon der Wert 0·00002494; es liegt also ein für die Theorie bedenklicher Widerspruch vor.

V. Rothmund.

---

48. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Argon und seine Änderung mit der Temperatur von Oskar Niemeyer (Dissertation, Halle 1902).

Die nach der **Kundtschen** Methode unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln ausgeführten Messungen ergaben für das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Argons:

bei	0°	$K = 1{\cdot}6671$
„	12·86°	$K = 1{\cdot}6671$
„	99·84°	$K = 1{\cdot}6673$,

wobei die gleiche Grösse für Luft nach **Röntgen** = 1·4053 angenommen wurde. Der Wert ist also von der Temperatur unabhängig und stimmt mit dem von der kinetischen Hypothese für einatomige Gase geforderten gut überein.

V. Rothmund.

---

49. Über die spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen von J. J. van Laar (Boltzmann-Festschrift, 1904, 316). Die Ableitungen stützen sich auf die Theorie der übereinstimmenden Zustände. Unter anderm wird gefunden, dass für H_2, N_2, Cl_2, Br_2, HCl, NO, CO das Verhältnis der Erstarrungstemperatur zur kritischen Temperatur nahezu das gleiche ist.

K. Drucker.

---

50. Zur Kenntnis der Flammenleitung von E. Marx (Verh. Deutsch. Phys. Ges. 5, 441. 1903). Abgesehen von allem andern, muss das Problem der elektrischen Leitung in Flammen den Physikochemiker schon aus dem Grunde interessieren, weil man neuerdings in den einschlagenden Abhandlungen viele der Elektrochemie entlehnte Bezeichnungen vorfindet, und weil man immer mehr auf eine Analogie mit der Theorie der elektromotorischen Kräfte und der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen zuzukommen scheint. So findet man in dem vorliegenden (zum Teil einem polemischen Zwecke dienenden) Vortrage die Ausdrücke Ion, Konzentration, Wanderungsgeschwindigkeit, Diffusionskoeffizient und sogar Depolarisator. Die Durchführung der Analogie stösst indessen bald auf Schwierigkeiten, von denen in erster Linie die bekannte, in der Elektrochemie noch nicht konstatierte Verschiedenheit der beiden Elektrizitäten zu nennen ist. Auch in diesem Vortrage tritt dieser Unterschied sehr scharf zutage. Als das Hauptergebnis betont der Verf. die Proportionalität der Wanderungsgeschwindigkeit des sogen. negativen Trägers mit dem reziproken Werte des Atomgewichts des Metalls, welches als Salz die Flamme erfüllt.

K. Drucker.

---

51. Ist die Magnetisierungszahl der Eisen- und Mangansalzlösungen abhängig von der Feldstärke? von A. Heydweiller (Drud. Ann. 12, 608. 1903). Bei den untersuchten Salzen, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $MnCl_2$, $MnSO_4$, ist die Abhängigkeit nur bei starker Änderung der Feldstärke zu erkennen, in dem Gebiet von 0·1 bis 40000 C. G. S. Einheiten ist die Abhängigkeit sehr klein für $FeCl_3$, grösser für $FeCl_2$ und $MnCl_2$, für die Sulfate steigt sie auf 30—40%.

K. Drucker.

---

52. Über die Anwendung von Gleichstrompolarisation bei Kohlrauschs Methode zur Messung elektrolytischer Leitungswiderstände von E. Ray Wolcott (Drud. Ann. 12, 653. 1903). Die Verkleinerung der Polarisation wird bei **Kohlrauschs** Methode durch Erhöhung der Polarisationskapazität ermöglicht.

Diese Erhöhung lässt sich auch durch Polarisation der Platinelektroden mit Gleichstrom erzielen. Wendet man diese Gleichstrompolarisation auf die Methode von Kohlrausch an, so kann man mit kleinen Elektroden Widerstände von weniger als ein Ohm genau messen, und auch statt des Telephons ein Galvanometer anwenden. Besonders wichtig nach der chemischen Seite hin ist die Möglichkeit der Anwendung von blanken Platinelektroden. *K. Drucker.*

---

53. **Über die Lichtabsorption wässeriger Lösungen von Kupfer- und Nickelsalzen** von E. Müller (Drud. Ann. 12, 767. 1903). Mit einem verbesserten Kolorimeter wurden folgende Resultate erhalten. $CuSO_4$ erfüllt das Gesetz von Beer im sichtbaren Gebiete, und seine Absorption hängt von der Temperatur nicht ab. Dasselbe ist der Fall bei $Cu(NO_3)_2$ und $Cu(ClO_3)_2$. $CuCl_2$ und $CuBr_2$ erfüllen das Gesetz erst in ziemlich verdünnten Lösungen und ändern ihre Absorption mit der Temperatur. Analog verhalten sich Nickelsalze, nur sind ihre Abweichungen geringer. Diese Resultate entsprechen dem, was man vom Standpunkte der Dissociationstheorie, resp. den Ansichten über die Komplexbildung der genannten Salze vermuten durfte (speziell scheint in den Resultaten ein Hinweis darauf zu liegen, dass die Komplexe wesentlich durch die Anionen gebildet werden. Ref.). *K. Drucker.*

---

54. **Eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers** von F. F. Martens und F. Grünbaum (Drud. Ann. 12, 984. 1903). — **Absorptionsmessungen an wässerigen Farbstofflösungen** von F. Grünbaum (ebenda. S. 1004). Mit dem in der ersten Abhandlung beschriebenen Apparate wurden Lösungen von $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 und Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure untersucht. *K. Drucker.*

---

55. **Kristallisation und Dissociation in fester Lösung** von C. A. Lobry de Bruyn und C. L. Jungius (Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 298. 1903). Orthonitrobenzaldehyd wandelt sich im Licht der blauen Sonnenstrahlen in Orthonitrosobenzoesäure um. Der Verlauf dieser Reaktion wurde titrimetrisch verfolgt, er fand sich ungefähr proportional der Umwandlung mit der Zeit, sehr genau kann man natürlich das feste System nicht messen. (Diese Proportionalität würde vielleicht nicht vorhanden sein, wenn nicht beide Stoffe nur wenig miteinander mischbar wären. Ref.) *K. Drucker.*

---

56. **Über die Radioaktivität des Wasserstoffperoxyds** von C. Dony-Hénault (Trav. Inst. Solvay 6, Heft 1. 1903). Die Wirkung des zerfallenden Peroxyds hängt nicht von dessen Zersetzungsgeschwindigkeit ab, wohl aber von der Temperatur. Die Ansicht von Graetz, dass die von dem zerfallenden H_2O_2 ausgehenden Strahlen in der von ihnen durchsetzten Atmosphäre wieder H_2O_2 bilden, das dann auf die photographische Platte wirkt, hält Verf. für unrichtig und glaubt, dass das H_2O_2 erst in der von den Strahlen getroffenen Platte entsteht. *K. Drucker.*

Über die Absorption organischer Farbstoffe im Ultraviolett.

Von

Paul Krüss.

(Mit Tafel I—V.)

Die Zahl der bekannten organischen Farbstoffe ist mit der Zeit ausserordentlich angewachsen, dem zufolge sind auch die Absorptionsuntersuchungen sehr zahlreich, da sich in ihnen ein Mittel zur Ausbildung und Weiterführung der verschiedensten Theorien fand. Sie wurden zunächst vom rein spektralanalytischen Standpunkt aus unternommen; ihre Resultate ermöglichten die Begründung einer Absorptionsanalyse der Farbstoffe. Daneben steht aber die Absorption gefärbter Lösungen in enger Beziehung zur Dissociationstheorie. Die Gesetzmässigkeiten der Absorptionsspektra bestätigten und förderten die von Arrhenius aufgestellten Lehren. Die Lichtabsorption der Farbstoffe bildet endlich die Grundlage der Untersuchungen über das Sensibilisierungsvermögen der Farbstoffe und ihre Brauchbarkeit als Lichtfilter. Hierbei ergab sich vor allem die Notwendigkeit, die Absorption möglichst weit in das Ultraviolett zu verfolgen. Vorliegende Arbeit wurde zu dem Zweck unternommen, einen Beitrag zur Kenntnis der ultravioletten Absorptionsspektra organischer Farbstoffe zu liefern. Zur Untersuchung gelangten eine Anzahl im Handel vorkommender Triphenylmethanderivate, ferner eine Reihe systematisch gebauter Azofarbstoffe, die selbst dargestellt wurden.

Literaturübersicht.

Die spektralanalytischen Absorptionsuntersuchungen organischer Farbstoffe enthalten mit wenigen Ausnahmen nur Angaben über ihre Durchlässigkeit für sichtbare Strahlen. Diese Beschränkung auf das sichtbare Spektrum erklärt sich einerseits aus der Tatsache, dass die Beobachtungsmethoden im Ultraviolett viel umständlicher und zeitraubender sind. Dann aber ist gerade für diese Untersuchungen die Beobachtung der sichtbaren Absorptionsspektra am vorteilhaftesten, da die Grösse der Verschiebung der Absorptionsstreifen im Ultraviolett am

kleinsten, im Rot am grössten ist. Es werden also kleine Unterschiede in der molekularen Konstitution, die im Ultraviolett keine Änderung der Absorption mehr erkennen lassen, im sichtbaren Spektrum vielleicht noch eine messbare Verschiebung der Absorptionsbanden bewirken.

Die Absorptionsspektralanalyse verfolgte nun vor allem den Zweck, einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der molekularen Konstitution der Farbstoffe zu finden. Die Arbeiten von Hartley, H. W. Vogel, E. Vogel, G. Krüss, Grebe, Landauer haben das Bestehen einer solchen Beziehung bestätigt. Man fand, dass die Substitution der verschiedenen Atomgruppen durch andere ihrer Zahl und Stellung nach die Verschiebung der Absorptionsstreifen der Farbstoffe durchaus gesetzmässig beeinflusst. Die rein chemischen Methoden zum Nachweis organischer Farbstoffe waren bei dem oft recht komplizierten Bau derselben in vielen Fällen unzulänglich. Erst in der Erkenntnis der Gesetzmässigkeit der Absorptionsspektra fand sich ein Mittel der sichern und einwandfreien Unterscheidung.

Eine Anwendung dieser Methode findet sich zuerst bei Vogel[1]) in seiner praktischen Spektralanalyse irdischer Stoffe. In neuer Zeit bestimmte Formánek[2]) die Absorption sichtbarer Strahlen für eine grosse Anzahl technischer organischer Farbstoffe. Die systematisch zusammengestellten Tabellen enthalten die Absorptionsmaxima der Farbstoffe gelöst in Wasser, Äthyl- und Amylalkohol, sowie die Änderung der Farbe und die Verschiebung der Streifen beim Zusatz von Salpetersäure, Ammoniak und Kalilauge. Über Konzentration und Schichtendicke der untersuchten Lösungen werden keine Angaben gemacht. Man muss also annehmen, dass bei den Absorptionskurven die Intensität der Absorption auf Schätzung beruht. Es zeigte sich durchweg, dass sobald das Chromophor und die salzbildende Gruppe der Farbstoffe gleich war, auch der ganze Absorptionscharakter erhalten blieb. Wird der Wasserstoff der salzbildenden Gruppe durch andere Atomgruppen ersetzt, so tritt in der Regel nur eine Verschiebung der Absorptionsstreifen ein, der Charakter der Absorption solcher Körper ist identisch. Man kann also danach an der Hand geeigneter Absorptionstabellen spektroskopisch sofort erkennen, ob z. B. ein Triphenylmethan-, ein Pyronin- oder ein Azofarbstoff vorliegt.

In weitern Arbeiten über die Beziehungen zwischen molekularer Konstitution und Absorptionsspektrum untersuchte Formánek[3]) ein-

---

[1]) Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe 1877.

[2]) Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin 1900.

[3]) Zeitschr. für Farben- und Textilchemie 1903, Heft 24.

gehend die Rosanilinfarbstoffe. Er fand charakteristische Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren der Diamidoderivate und der Triamidoderivate des Triphenylmethans. Während nämlich die Wasserlösungen der von Diamidotriphenylmethan abgeleiteten Farbstoffe im sichtbaren Spektrum einen Doppelstreif mit rechtsseitigem Schatten, oder konzentrierter, einen symmetrischen Streif aufweisen, zeigen die analogen Lösungen der Triamidoderivate stets einen Doppelstreif und einen einfachen Streif, oder konzentrierter, einen Hauptstreif und einen Nebenstreif. Auf Grund dieser Tatsachen konnte er feststellen, dass z. B. Eriocyanin und Echtsäureviolett 10 B nicht, wie Schultz angab, Triamidoderivate, sondern tatsächlich Diamidoderivate des Triphenylmethans sind. Ferner fand er, dass die Schützesche Regel[1]), nach der die Absorptionsstreifen proportional dem wachsenden Molekulargewicht nach Rot verschoben werden, durchaus keine allgemeine Gültigkeit hat, sondern nur in ganz bestimmten Fällen anwendbar ist. Als Beispiele sind angeführt: Guineagrün, Molekulargewicht 730, und Brillantgrün, Molekulargewicht 482, von denen Guineagrün weiter nach Blau absorbiert (Maximum bei $\lambda = 621\,\mu\mu$) als Brillantgrün (Maximum bei $\lambda = 623\,\mu\mu$). Dieselbe Abweichung zeigen Tetramethyldibenzylpararosanilinchlorid und Tetramethylphenylpararosanilinchlorid, ferner Tetramethylpararosanilinchlorid und Tetramethyldiamidodiphenylcarbinolchlorid.

Grebe[2]) benutzte die Schwefelsäurelösungen von über 100 Azofarbstoffen zu spektralanalytischen Untersuchungen. In den Kombinationen der Diazosalze der aromatischen Amine mit den verschiedenen Phenolen und Aminen fand er ein Material, das sich durch systematisch fortschreitende Konstitutionsdifferenzen auszeichnete. Vor ihm hatten schon Landauer[3]) und H. W. Vogel[4]) Azofarbstoffe untersucht. Landauer war es nicht gelungen, an den Absorptionsstreifen der Chrysoidine Gesetzmässigkeiten festzustellen, da die sehr breiten und verschwommenen Streifen der Wasser- und Alkohollösungen dieser Farbstoffe genaue Messungen nicht zuliessen. Vogel erzielte bessere Resultate mit Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure. Dieselben zeigten weit intensivere und schärfer begrenzte Absorptionsstreifen, an deren Verschiebung er den Einfluss der Methylgruppe und der verschiedenen Sulfogruppen beim Eintritt in die Ortho- oder Parastellung genau messen konnte. Diese Untersuchungen, wie auch die Arbeit von Grebe, deren

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 109 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. **10**, 673 (1893).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 391 (1881).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 715 (1887).

Resultate mit den Vogels übereinstimmen und diese weiter ausführen, beschränken sich auf das sichtbare Spektrum. Grebe gibt allerdings an, dass er einige violettabsorbierende Körper mit dem Spektrographen untersucht hat, und auch Absorption im Ultraviolett konstatieren konnte, jedoch fehlen nähere Angaben hierüber. Auch sind keine Messungen der Intensität der Absorption ausgeführt, da es dem Verfasser in erster Linie auf die Bestimmung der Lage der Absorptionsmaxima ankam. Die beigefügten Intensitätskurven beruhen daher auch wohl nur auf ungefährer Schätzung.

Die ersten Untersuchungen über die Durchlässigkeit organischer Körper für ultraviolette Strahlen wurden von Soret[1]) und bald darauf von Hartley und Huntington[2]) ausgeführt. Während Soret infolge der fluoreszenzerregenden Eigenschaft der ultravioletten Strahlen mittels eines fluoreszierenden Okulars dieselben sichtbar machen und somit auch ihre Absorption bestimmen konnte, benutzten Hartley und Huntington ihre chemische Wirkung auf die photographische Platte. Als Lichtquelle diente dabei zunächst der zwischen Kadmiumelektroden übergehende Induktionsfunken. Die bekannten Wellenlängen der einzelnen charakteristischen Kadmiumlinien dienten direkt als Mass des von einer bestimmten Konzentration und Schichtendicke des betreffenden Körpers durchgelassenen Lichtes. Zur Untersuchung gelangten zunächst farblose organische Körper, Alkohole, Fettsäuren und ihre Salze, Amine, Salze der Äther, ferner aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzolderivate und Körper unvollkommen bekannter Konstitution wie die Alkaloide. Die einfachen organischen Verbindungen, deren Moleküle nur offene Kohlenstoffringe enthielten, zeigten durchweg einen einfachen Abfall der Lichtdurchlässigkeit im Ultraviolett. Bei den organischen Körpern dagegen, deren Konstitution komplizierter war, ausnahmslos bei allen denen, die den Benzolkern enthielten, traten bei geeigneter Konzentration im Ultraviolett Absorptionsbanden auf. Es lag nun die Annahme nahe, dass die Erscheinung von Absorptionsbanden im Ultraviolett durch den geschlossenen Kohlenstoffring bedingt sei. Jedoch fanden Hartley und Dobbie[3]), dass Verbindungen, in deren Kohlenstoffring die Atome Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel eingeschoben waren, wie z. B. bei den Verbindungen des Pyridins und des Pyrrols, keine Absorptionsbanden, sondern nur starke Absorption im Ultraviolett besitzen.

[1]) Arch. sc. phys. **51,** (2) 322 (1878); **9,** (3) 429. u. 513 (1882); **18,** (3) 317 (1887).

[2]) Proc. Roy. Soc. **29,** (2) 290 (1879). — Phil. Trans. **170,** (1) 251 (1879). — Hartley, Proc. Roy. Soc. **38,** (1) 191 (1885). — Chem. News **51,** 235 (1885).

[3]) Journ. Chem. Soc. **73,** 598 (1898).

Witt[1]) nannte die Körper, die im Ultraviolett auswählend absorbieren, also die unsichtbar gefärbten Körper, Chromogene, und die Atomgruppen, durch deren Hinzutritt ein gefärbter Körper entsteht, Chromophore. So ist Benzol ein Chromogen, denn es besitzt im Ultraviolett Absorptionsbanden. Werden nun zwei Benzolmoleküle durch zwei Stickstoffatome doppelt gebunden, so entsteht eine sichtbar gefärbte Verbindung, das Azobenzol. Bei diesem ist die Azogruppe $-N=N-$ das Chromophor. Das Benzol ist eine gefärbte Substanz, jedoch ist unser Auge nicht imstande, seine Molekularschwingungen wahrzunehmen. Erst nachdem durch Einführung des Chromophors $-N=N-$ die Schwingungen in dem Grade verlangsamt sind, dass die Absorptionsbanden aus dem Ultraviolett in das sichtbare Spektrum eintreten, empfinden wir die Farbe des Körpers. Gleichzeitig mit der Verminderung der Schwingungszahl erfolgt in der Regel eine Vergrösserung der Amplitude der Molekularschwingung, d. h. die Transparenz nimmt ab. Benzol ist z. B. im Ultraviolett viel durchsichtiger als Azobenzol. Witt zeigte ferner, dass die Substitution einer Atomgruppe einen um so grössern Einfluss auf die Änderung der Farbe hat, je näher die neueingeführte Gruppe dem Chromophor räumlich gelegen ist. Durch spektroskopische Untersuchung konnte er für eine Anzahl Farbstoffe nachweisen, dass die durch ihre Strukturformeln gegebene Entfernung der Atome tatsächlich richtig war.

Diese Untersuchungen wurden dann von Hartley[2]) weitergeführt. Er bestimmte die Molekularschwingungen einer Anzahl nahe verwandter und ähnlich gefärbter Körper aus der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe, und zwar im sichtbaren Teil des Spektrums mit dem Spektroskop, im unsichtbaren spektrographisch. Die angeführte Arbeit enthält die Zeichnungen der Schwingungskurven einer Anzahl Triphenylmethan- und Benzolderivate, sowie eine tabellarische Darstellung ihrer Durchlässigkeitszahlen. Beim Vergleich der Absorption des Triphenylmethans mit der des Benzols zeigte sich bei ersterm, wo drei Benzolkerne durch ein Kohlenstoffatom gebunden sind, dass neben einer beträchtlichen Verminderung der Schwingungszahl der absorbierten Strahlen die Amplitude der Molekularschwingungen ganz bedeutend wuchs. Eine Lösung des Triphenylmethans zeigte bei gleicher Schichtdicke die gleiche Durchlässigkeit im Ultraviolett wie eine Benzollösung von siebzehnmal grösserer molekularer Konzentration. $^1/_{125}$ Benzolmolekül und $^1/_{2125}$ Tri-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 552 (1876).

[2]) Journ. Chem. Soc. **62**, 152 (1887).

phenylmethanmolekül liessen die ultravioletten Strahlen nahezu gleichweit durch.

Hartley[1]) setzte diese Untersuchungen teils allein, teils mit Japp, Dobbie und Lauder[2]) zusammen fort. In mehrern Arbeiten sind die Molekularschwingungskurven einer grossen Zahl organischer Verbindungen angegeben. Ein ähnliches Thema behandeln die Arbeiten von Spring[3]), Drossbach[4]) und Pauer[5]). Interessante Resultate ergaben neuerdings von Magini[6]) angestellte Untersuchungen. Derselbe stellte die Hypothese auf, dass vor allem durch doppelte chemische Bindung die Transparenz organischer Körper für ultraviolette Strahlen geschwächt wird. Es fand durchweg, dass Körper, deren Kohlenstoffatome teils chemisch doppelt gebunden waren, ausserordentlich viel stärker im Ultraviolett absorbieren, als ganz ähnlich gebaute Körper mit einfacher Bindung der Kohlenstoffatome. Es zeigte unter anderm eine Lösung von Maleïnsäure, bei der zwei Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind, das gleiche Spektrum, wie eine über 1000 mal stärker konzentrierte Lösung inaktiver Weinsäure. Nach Magini ändert die doppelte chemische Bindung die Elastizität innerhalb der Molekel und erhöht so ihre Resonanzfähigkeit für ultraviolette Strahlen.

In ein anderes Gebiet gehören die vom Standpunkte der Dissociationstheorie aus unternommenen Absorptionsmessungen gefärbter Lösungen. Sie kommen hier nur so weit in Betracht, als sie auch teilweise Angaben über die sichtbaren und unsichtbaren Absorptionsspektra organischer Farbstoffe enthalten, so die Arbeit von Ostwald[7]) über die Farbe der Ionen. Sie enthält die Absorptionsaufnahmen von etwa 300 Salzen organischer Säuren. Über die Grösse der Absorption und die genaue Lage der Maxima ist jedoch aus diesen Photographien wenig zu ersehen, da es dem Verfasser nur darauf ankam, die Gleichheit der Absorptionsspektra verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion zu zeigen. Die hauptsächlichste, dieses Gebiet behandelnde Literatur findet sich kritisch dargestellt in einer kürzlich erschienenen Schrift von Rudorf[8]).

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **77**, 318 (1900).

[2]) Hartley, Japp und Dobbie, Rep. Brit. Assoc. 1899, 316. — Hartley, Dobbie und Lauder, Journ. Chem. Soc. **78**, 848; **81**, 929.

[3]) Bull. acad. Belg. (3) **33**, 165.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 92 u. 1486 (1902).

[5]) Wied. Ann. **61**, 363. [6]) Physik. Zeitschr. **5**, 147 (1904).

[7]) Diese Zeitschr. **9**, 579 (1892).

[8]) Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Stuttgart 1904.

Endlich müssen noch eine Reihe von Arbeiten angeführt werden, deren Ergebnisse vor allem die praktische Optik gefördert haben. Nachdem H. W. Vogel[1]) zuerst die Tatsache entdeckt hatte, dass es möglich war, Bromsilberkollodium für grünes, gelbes und rotes Licht durch Farbstoffe empfindlich zu machen, und zwar für die Strahlen, die die Sensibilisatoren selbst absorbieren, prüfte Eder[2]) von diesem Gesichtspunkte aus über 140 organische Farbstoffe. Bei einigen wurde das Absorptionsspektrum mit dem Spektrumbild auf der gefärbten Bromsilbergelatine verglichen. Hierbei zeigte sich, dass nicht, wie Vogel annahm, das Maximum der Absorption mit dem der Sensibilisation zusammenfiel, sondern dass letzteres in allen Fällen nach Rot verschoben war. Zur Erklärung dieser Erscheinung führte Eder die Kundtsche Regel an, nach der mit steigendem Brechungsvermögen des umgebenden Mediums die Absorption eines Farbstoffs nach Rot verschoben wird.

Anschliessend an eine von Wiedemann[3]) gegebene theoretische Erklärung dieser Erscheinung zeigte jedoch Acworth[4]), dass obige Annahme nicht richtig war. Mit einem Spektralapparat nach Kirchhoff und Bunsen, vor dessen Okular sich ein Rahmen zur Aufnahme der photographischen Kassette befand, und dessen Spalt er mit einem Gasglühlichtbrenner beleuchtete, stellte er für verschiedene Farbstoffe die Absorption der gefärbten Gelatine, die Absorption des gefärbten Bromsilbers und die Empfindlichkeit der gefärbten Bromsilberemulsion fest. An den nach diesen Aufnahmen entworfenen Zeichnungen, sowie an den Reproduktionen der Photographien erkennt man sofort, dass das Kundtsche Gesetz hier keine Gültigkeit hat, denn „die Lagen der Sensibilitäts- und Absorptionsmaxima, die an derselben Platte bestimmt werden, stimmen nicht überein, die letztern sind nach dem brechbarern Teil des Spektrums verschoben.“

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass man nicht ohne weiteres aus dem Absorptionsspektrum einer Farbstofflösung auf ihr Sensibilisationsvermögen schliessen darf. Die Verschiebung der beiden Maxima gegeneinander ist jedoch oft nicht bedeutend, bei den Eosinfarbstoffen fand Eder eine Differenz von 16—20 $\mu\mu$. Auch A. und L. Lumière[5]) kamen bei der Prüfung der sensibilisierenden Kraft von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **6,** 1305 (1873).
[2]) Wiener Sitzungsberichte **90,** (2) 1097 (1884).
[3]) Eders Jahrbuch 1890.
[4]) Wied. Ann. **42,** 370 (1891).
[5]) Photogr. Archiv **36,** 355 u. 374 (1895).

ca. 1000 Farbstoffen zu dem Schluss, dass die photographischen Platten für nahezu diejenigen Strahlen sensibel werden, die von der betreffenden Silberverbindung des Farbstoffs absorbiert werden. Es wird also das Absorptionsspektrum eines Farbstoffs immerhin einen gewissen Anhalt für seine etwaige Brauchbarkeit als optischer Sensibilisator bieten.

Eine von diesem Standpunkte aus unternommene Arbeit von Hruza[1]) über Lichtfilter und Sensibilisatoren enthält die sichtbaren Absorptionsspektren von über 300 organischen Farbstoffen. Leider liegt den Messungen eine willkürliche Skala zugrunde, die nicht auf Wellenlängen umgerechnet ist, auch findet sich keine genaue Angabe der Maxima. Zur graphischen Darstellung der Absorption benutzte der Verfasser eine von Hartley und Huntington angegebene und vielfach angewandte Methode. Trägt man nämlich die Wellenlängen als Abszissen, und die Konzentration oder Schichtdicke als Ordinaten auf, so gibt die Grenzkurve des absorbierten und durchgelassenen Lichts ein anschauliches Bild des ganzen Absorptionscharakters.

Bemerkenswert sind noch die neuern Arbeiten von Valenta[2]) über das Sensibilisierungsvermögen der Farbstoffe. Er untersuchte für eine Anzahl aus den Höchster Farbwerken stammender Farbstoffe sowohl das Absorptionsvermögen, als auch die sensibilisierende Wirkung auf Trockenplatten. Die Absorptionsspektra wurden im sichtbaren Spektrum mit einem Krüssschen Spektralapparat beobachtet, im Ultraviolett mit einem Rowlandschen Gitterspektrographen photographiert. Als Lichtquelle diente teils Sonnenlicht, teils der zwischen Elektroden aus Ederscher Kadmium—Blei—Zinklegierung übergehende Induktionsfunke. Zu ultravioletten Absorptionsaufnahmen gut geeignet zeigte sich auch der elektrische Lichtbogen zwischen Eisenelektroden. Mittels dieser Lichtquelle liessen sich die Absorptionsmessungen bis zur Wellenlänge $\lambda = 200\,\mu\mu$ ausdehnen. Bei den Absorptionsaufnahmen wurde die Farbstofflösung in planparalleler Quarzwanne in konstanter Schichtdicke von 10 mm vor den Spalt gebracht und bei veränderlicher Konzentration die Spektren übereinander aufgenommen. Untersucht wurde unter anderm auch das Nitrosodimethylanilin, welches von Wood[3]) als Filter für ultraviolettes Licht empfohlen war. Dasselbe hat eine geringe Absorption im Ultraviolett, während es Blau und Violett vollständig ab-

---

[1]) Photogr. Korresp. 1893, 332.
[2]) Photogr. Korresp. 1902, 155; 1903, 359 u. 483.
[3]) Phil. Mag. (5) **6**, 257 (1903).

sorbiert. Valenta fand übrigens bei einigen der von ihm untersuchten gelben Farbstoffe ähnliche Eigenschaften.

Versuchsanordnung.

Die zu nachstehenden Untersuchungen benutzte Anordnung schliesst sich im wesentlichen an die von Valenta bei seinen neuern Versuchen angewandte Methode an. Der Apparat bestand aus einem Abbeschen Spektrometer, an dessen Fernrohr in der Ebene des sonst mit dem Okular zu betrachtenden Bildes eine photographische Kassette eingeschoben werden konnte, die zur Aufnahme von Platten der Grösse 4 × 4 cm diente. Dicht vor der Kassette wurde das Spektrum durch eine Metallplatte bis auf einen schmalen Spalt von 40 mm Länge und 1 mm Höhe abgeblendet. Die Kassette war mittels einer Schraube in senkrechter Richtung vor diesem Spalt verschiebbar, wobei die Grösse dieser Verschiebung an einer seitlichen Millimeterteilung abgelesen werden konnte. Es war so möglich, eine ganze Reihe von Spektren von der Länge und Höhe des Spaltes in beliebigen Abständen untereinander auf eine Platte aufzunehmen.

Da es darauf ankam, die Absorptionserscheinungen möglichst weit in das Ultraviolett zu verfolgen, so war die Verwendung von Linsen und Prismen aus Glas ausgeschlossen. Krüss[1]) und Pflüger[2]) haben allerdings gezeigt, dass die Absorption vieler Gläser im Ultraviolett nicht so gross ist, als man bisher vielfach annahm, bei den neuen Jenaer U. V.-Gläsern[3]) ist die Durchlässigkeit im Ultraviolett noch bedeutend gesteigert. Jenseits einer gewissen Grenze ist man jedoch nach wie vor, abgesehen von der Verwendung eines Gitters, auf Quarzprismen und Quarzflussspatobjektive angewiesen.

Es wurde nun zunächst ein Quarzprisma mit einem brechenden Winkel von 60° benutzt, welches senkrecht zur optischen Achse geschnitten war. Es zeigte sich jedoch, dass es nicht möglich ist, mittels dieses Prismas ein einfaches klares Bild eines Linienspektrums zu erhalten. Infolge der Zirkularpolarisation der den Quarz in der Richtung der Achse durchsetzenden Strahlen wurde nämlich jede Linie doppelt abgebildet. Der Abstand der einzelnen Doppellinien war bei grössern

[1]) Die Durchlässigkeit einer Anzahl Jenaer optischer Gläser für ultraviolette Strahlen: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **23**, 197 (1903).

[2]) Das Absorptionsvermögen einiger Gläser im photographisch wirksamsten Teile des Spektrums: Drud. Ann. **11**, 561 (1903).

[3]) Über neue Glasarten mit gesteigerter Ultraviolettdurchlässigkeit: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **23**, 360 (1903).

Wellenlängen allerdings mit blossem Auge kaum zu erkennen, jedoch war die Unklarheit im Spektrum besonders bei vergrösserter Betrachtung immerhin so bedeutend, dass die Festlegung einer genauen Wellenlängenskala auf Grund dieser Doppellinien nicht möglich war. Dieser Übelstand fiel fort bei der Anwendung eines sogenannten Cornuschen Prismas. Es bestand aus zwei mit Glycerin zusammengekitteten Prismen aus rechts- und linksdrehendem Quarz, die je einen brechenden Winkel von 30° besassen und senkrecht zur optischen Achse geschnitten waren. Ihre brechenden Flächen hatten 33 mm Höhe und 56 mm Breite. Durch die Kombination dieser beiden Prismen wurde die Aufhebung der Zirkularpolarisation und damit die Möglichkeit einer einfachen Abbildung erreicht. Kollimator und Fernrohr enthielten je ein achromatisches Quarzflussspatobjektiv von 250 mm Brennweite und 20 mm freier Öffnung.

Das Doppelprisma wurde zunächst so orientiert, dass die der blauen Kadmiumlinie $\lambda = 480\ \mu\mu$ entsprechenden Strahlen dasselbe im Minimum der Ablenkung durchsetzten, und dann mittels eines an der Kassette befindlichen vorklappbaren Okulars auf das sichtbare Spektrum scharf eingestellt. Bei einer Aufnahme erschien jedoch dann der brechbarste Teil des Spektrums infolge der für ein Intervall von $\lambda = 580\ \mu\mu$ bis $\lambda = 200\ \mu\mu$ mangelhaften Achromasie der Objektive sehr unscharf. Es wurde deshalb der Apparat durch Probieren eingestellt. Aus zahlreichen, bei verschiedener Einstellung untereinander aufgenommenen Spektren wurde das beste, bei dem ungefähr die Mitte am schärfsten erschien, ausgesucht, und die bei der betreffenden Aufnahme benutzte Einstellung hergestellt.

Lichtquelle.

Die bisher zu Absorptionsuntersuchungen benutzten Lichtquellen sind sehr verschiedener Natur. Das Vollkommenste würde jedenfalls eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum und möglichst gleichmässiger Intensitätsverteilung sein. Bei der Anwendung von Linienspektren wird immer die ungleiche Helligkeit der einzelnen Linien oder Liniengruppen mehr oder weniger störend wirken, denn es wird z. B. eine seitlich von dem richtigen Absorptionsmaximum gelegene helle Linie dieses nach der entgegengesetzten Seite verschoben erscheinen lassen. Einige Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum, die zunächst photographiert wurden, erwiesen sich als unbrauchbar für den vorliegenden Zweck. Für Untersuchungen bis zu Wellenlängen von

ungefähr 300 $\mu\mu$ ist allerdings das Spektrum des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohleelektroden gut zu gebrauchen, jedoch zeigt dieses von da ab einen so starken Intensitätsabfall, dass auch diese Lichtquelle hier nicht in Frage kam. Bei der Prüfung der Funkenspektren verschiedener Metalle, wobei auch Metalllegierungen wie die Edersche Kadmium—Blei—Zinklegierung untersucht wurden, ergab das beste Resultat die Gegenüberstellung einer Eisen- und einer Kupferelektrode. Die zahlreichen Linien des Eisens und des Kupfers gaben, da ausserdem noch ein kräftiges Luftspektrum erschien, ein fast kontinuierliches Band von genügend gleichmässiger Intensitätsverteilung im Bereiche von $\lambda = 480$ bis $\lambda = 230$ $\mu\mu$. An dieser Stelle macht sich allerdings ein Abfall bemerkbar, jedoch konnte dieses nachher beim Ausmessen der Platten leicht berücksichtigt werden. Es kam dieser Umstand auch deshalb weniger in Betracht, weil kein einziger der untersuchten Körper zwischen $\lambda = 230$ und $\lambda = 200$ $\mu\mu$ Absorptionsbanden zeigte. Ein Versuch, das äusserst linienreiche Eisen—Kupferspektrum durch Verbreiterung des Spalts einem kontinuierlichen Spektrum noch näher zu bringen, hatte wenig Erfolg, da der erreichte Vorteil durch den Umstand wieder aufgehoben wurde, dass man dann gezwungen war, auch das Vergleichsspektrum unscharf abzubilden, denn eine erneute Einstellung des sich unsymmetrisch öffnenden Spalts hätte das Vergleichsspektrum gegen die Absorptionsspektren seitlich verschoben, wodurch die Genauigkeit der spätern Messungen jedenfalls sehr gelitten hätten.

Als Elektrodenhalter diente eine einfache Klemme aus Holz. Die Funkenstrecke war parallel mit einer Leydener Flasche in den Sekundärkreis eines Induktionsapparats mittlerer Grösse eingeschaltet, der mit einem Primärstrom von 10 Volt Spannung und 1·5—2 Ampère Stromstärke betrieben wurde. Bei einer Entfernung von 1—2 mm gingen die Funken zwischen den an den Enden konisch zugefeilten Elektroden kontinuierlich über und ergaben so eine Lichtquelle von hinreichend konstanter Intensität. Ein Kondensator mit Quarzlinse diente zur gleichmässigen Beleuchtung des Spalts.

Da die grosse Zahl der Eisen- und Kupferlinien zusammen mit dem intensiven Luftspektrum, wie schon erwähnt, ein fast kontinuierliches Band ergab, in dem die einzelnen Linien wenig hervortraten, so musste davon abgesehen werden, die bekannten Wellenlängen der Eisen- und Kupferlinien direkt als Massstab zu benutzen. Als Vergleichsspektrum diente deshalb das Funkenspektrum der Ederschen *Cd—Pb—Zn*-Legierung. Ich photographierte dasselbe und bestimmte darin durch

Vergleich mit einer von Eder und Valenta[1]) veröffentlichten Photographie dieses Spektrums mittels der von denselben Autoren[2]) und von Exner und Haschek[3]) herausgegebenen Tabellen ultravioletter Funkenspektra die Wellenlängen von ungefähr 60 Linien im Bereiche von $\lambda = 480$ bis $\lambda = 200\ \mu\mu$. Indem ich nun die so gefundenen Wellenlängen als Abszissen und die zugehörigen Skalenteile eines Zeissschen Komparators als Ordinaten auftrug, konnte ich aus der so erhaltenen Kurve leicht durch graphische Interpolation die ganze Skala des Komparators in Wellenlängen umrechnen.

Absorptionsgefäss.

Zwischen Kondensator und Spalt befand sich das Absorptionsgefäss mit der absorbierenden Farbstofflösung. Dasselbe bestand aus einem U-förmig gebogenen Glasstreifen mit planparallelen Seitenflächen, auf welche zwei Quarzplatten von gleichmässiger Dicke gekittet waren. Durch Einsetzen von zweimal je drei Quarzkörpern konnten sechs verschiedene Schichtdicken, und zwar 1, 0·8, 0·6, 0·4, 0·2 und 0·1 mm erzielt werden. Eine genauere Angabe der Schichtdicken ist unnötig, da die Beobachtungsfehler, die durch das Schwanken der Intensität der Lichtquelle und das nicht ganz gleichmässige Entwickeln der Platten entstanden, grösser waren als die Fehler, die durch eine Differenz in der Schichtdicke von $^1/_{100}$ mm hervorgerufen wurden. Die Quarzwanne war in einer Führung senkrecht zum Kollimator vor dem Spalt verschiebbar, so dass man leicht die zu untersuchende Lösung in den verschiedenen Schichtdicken vor den Spalt bringen konnte. Ein Übelstand bestand zunächst darin, dass der Kitt, der die einzelnen Teile der Küvette zusammenhielt, mehr oder weniger stark von den Lösungsmitteln der Farbstoffe angegriffen wurde. Nach zahlreichen Neukittungen wurden deshalb später durch einen einfachen Rahmen die Seitenplatten auf das Mittelstück gepresst. Da die hierbei aufeinander gedrückten Flächen völlig eben und gut poliert waren, so war ein Bindemittel überhaupt überflüssig; zugleich bot diese Vorrichtung den Vorteil, dass die Quarzwanne leicht auseinandernehmbar und infolgedessen bedeutend besser zu reinigen war.

---

[1]) Absorptionsspektren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultravioletts. Wien 1894.

[2]) Über das Spektrum des Kaliums, Natriums und Kadmiums bei verschiedenen Temperaturen. Wien 1894.

[3]) Über die ultravioletten Funkenspektra der Elemente: Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wiss. IIa, 1896 und 1897.

Herstellung der Absorptionsaufnahmen.

Die photographische Aufnahme der einzelnen Absorptionsspektren gestaltete sich nun folgendermassen. Nachdem oben und unten auf die Platte das Spektrum der Ederschen Legierung als Vergleichsspektrum photographiert war, wurden die Elektroden durch solche aus Eisen und Kupfer ersetzt, zwischen Spalt und Kondensator das Absorptionsgefäss mit der zu untersuchenden Farbstofflösung gebracht und nun nacheinander sechs Spektren untereinander photographiert, indem vor jeder Aufnahme die photographische Kassette um 2 mm gehoben und die Quarzwanne um die Breite eines Quarzkörpers seitlich verschoben wurde. Zur Aufnahme der Vergleichsspektren genügte eine Expositionszeit von zehn Sekunden, während die Absorptionsspektren bei einer Expositionszeit von 30 Sekunden am besten hervortraten. Die Entwicklung der Gelatineemulsionsplatten 4 × 4 cm von Schleussner dauerte bei Verwendung von Rodinalentwickler der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation ungefähr eine Minute. Fixiert wurde mit unterschwefligsaurem Natrium. Die hier angeführten Versuchsverhältnisse, die Helligkeit der Lichtquelle, die Expositionszeit und die Entwicklung der Platten wurden bei den zahlreichen Absorptionsaufnahmen möglichst konstant gehalten, so dass das erhaltene Material gut vergleichbar war.

Die nach der entwickelten Methode erhaltenen Photographien hatten das Aussehen der Fig. 1 auf Tafel I. Dieselbe veranschaulicht den Absorptionscharakter einer molekularen Lösung von Kristallviolett in Alkohol. Zwischen den oben und unten befindlichen Linienspektren der als Vergleichsspektrum dienenden Ederschen *Cd—Pb—Zn*-Legierung liegen die durch die verschieden dicken Schichten des absorbierenden Mediums hindurchgegangenen Kupfer—Eisenspektren. Die sechs untereinander liegenden Streifen zeigen die Lichtdurchlässigkeit des Kristallvioletts mit abnehmender Schichtdicke bei konstanter Konzentration. Wie man sieht, lässt eine solche Absorptionsaufnahme direkt die Grenzkurve des durchgelassenen und absorbierten Lichts, sowie die Lage der Absorptionsmaxima erkennen. Die sechs verwendeten Schichtdicken genügten in allen Fällen zur Erkennung der Absorptionsbanden, die besonders bei vielen Azofarbstoffen nur in ganz bestimmten Schichtdicken oder Konzentrationen auftreten.

Nachdem für den grössten Teil des zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterials nach dieser Methode die Lichtdurchlässigkeit in dem Bereich von $\lambda = 480$ bis $\lambda = 200\ \mu\mu$ bestimmt war, zeigte sich bei vielen Farbstoffen, die starke Absorption im Blau besassen, dass es für die Beurteilung der Absorption im Ultraviolett vorteilhafter sei, die

Absorptionserscheinungen noch über $\lambda = 480\ \mu\mu$ hinaus in den sichtbaren Teil des Spektrums zu verfolgen. Es wurden deshalb die Absorptionsspektra sämtlicher Farbstoffe noch einmal auf orthochromatische Schleussner-Platten photographiert. Für den Bereich über $\lambda = 480\ \mu\mu$ erwies sich jedoch die bisher benutzte Eisen—Kupferfunkenstrecke als zu schwach. Ein besseres Resultat ergab die Gegenüberstellung der Ederschen Legierung und einer Eisenelektrode. Mittels dieser Lichtquelle konnte die Absorption in das sichtbare Spektrum bis zur Wellenlänge $\lambda = 580\ \mu\mu$ verfolgt werden, wenn auch immerhin ein im Grün liegendes Sensibilisierungsminimum der orthochromatischen Platten etwas störend wirkte.

In den später mittels des in Wellenlängen umgerechneten Komparators ausgeführten Ausmessungen der Platten lag eine gewisse Willkür. Während sich die Maxima der Absorption mit einem mittlern Fehler von $1—2\ \mu\mu$ bestimmen liessen, war die Länge der Spektren in einzelnen Fällen, wo die photographische Wirkung einen ganz allmählichen Abfall zeigte, schwer genau anzugeben. In den später folgenden Absorptionstabellen ist das Licht so weit als durchgelassen bezeichnet, als eine photographische Wirkung auf der Platte noch gut erkennbar war. Untereinander sind aber jedenfalls auch diese unter den gleichen Bedingungen gemessenen Werte gut vergleichbar.

Untersuchungsmaterial.

Zu den Absorptionsuntersuchungen stellte mir Herr Professor Vongerichten in Jena in liebenswürdiger Weise zunächst eine Reihe Triphenylmethanderivate aus seiner reichhaltigen Sammlung technischer Farbstoffe zur Verfügung. Dieselben stellten in Form von Kristallen oder kristallinischen Pulvern ein Material von durchaus genügender Reinheit dar. Die technischen Azofarbstoffe sind meistens Pulver, die den Triphenylmethanfarbstoffen an Reinheit nicht gleichkommen. Da es ausserdem schwer fiel, aus den Handelsfarbstoffen dieser Gruppe Reihen zusammenzustellen, die sich durch systematische Konstitutionsdifferenzen unterschieden, so stellte ich mir im Laboratorium des hiesigen Instituts für technische Chemie unter der freundlichen Anleitung des Herrn Professor Vongerichten eine Reihe von Azofarbstoffen selbst her, und zwar durch Diazotierung von Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin mit Naphtolen, Naphtylaminen, Naphtolsulfosäuren und Resorcin. Die erhaltenen Farbstoffe wurden durch Umkristallisieren genügend gereinigt und lagen somit auch grösstenteils in kristallinischer Form vor.

Neben diesen Azofarbstoffen wurden auch die zu ihrer Herstellung benutzten Komponenten spektrographisch untersucht, um festzustellen, wie weit die ultravioletten Absorptionsbanden schon in den farblosen Grundstoffen auftraten. Auch die Untersuchung der farblosen Basen der Triphenylmethanfarbstoffe ergab interessante Resultate, da auch diese charakteristische Absorptionsbanden im Ultraviolett zeigten.

Ein einheitliches Lösungsmittel für alle Farbstoffe konnte leider nicht benutzt werden, da einige in Wasser, andere in Alkohol fast oder ganz unlöslich waren. Für die einzelnen Farbstoffgruppen war jedoch die Anwendung eines einzigen Lösungsmittels möglich. Wie schon angegeben, hat Grebe eine grosse Anzahl von Azofarbstoffen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, da die entsprechenden Wasser- und Alkohollösungen so breite und verschwommene Streifen zeigten, dass genaue Messungen ausgeschlossen waren. Es wurden deshalb auch die hier vorliegenden Azofarbstoffe zunächst in Schwefelsäurelösungen untersucht, in der Annahme, dass die von Grebe beobachteten Verhältnisse auch im Ultraviolett vorlägen, dass also etwa vorhandene Absorptionsstreifen bei Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bedeutend schärfer und deutlicher hervortreten würden als bei Anwendung anderer Lösungsmittel. Da diese Annahme sich jedoch nicht bestätigte, so wurden dieselben Farbstoffe noch einmal in Wasser- und Alkohollösungen untersucht.

Von sämtlichen Farbstoffen wurden molekulare Lösungen durch Lösen eines Milligrammmoleküls in 100 ccm des betreffenden Lösungsmittels hergestellt. Während die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe fast die gleiche Transparenz im Ultraviolett zeigten wie die zugehörigen Farbstoffe, und also auch in gleicher Konzentration hergestellt werden konnten, besassen die Komponenten der Azofarben eine so viel grössere Lichtdurchlässigkeit, dass sie in bedeutend stärkerer molekularer Konzentration untersucht werden mussten; ein Milligrammmolekül wurde in 20, bzw. 50 ccm des Lösungsmittels gelöst.

Das ganze Untersuchungsmaterial findet sich in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

I. Triphenylmethanfarbstoffe.

a. Diamidoderivate.

1. **Malachitgrün,**
2. **Brillantgrün,**
3. **Säuregrün extra konz.,**
4. **Patentblau.**

b. Triamidoderivate.

5. Parafuchsin,
6. Fuchsin,
7. Neufuchsin,
8. Methylviolett 2B,
9. Kristallviolett 11B,
10. Baumwollblau,
11. Säurefuchsin,
12. Säureviolett,
13. Alkaliblau,
14. Methylblau,
15. Höchster Neublau.

c. Hydroxylderivate.

16. *p*-Rosolsäure.

d. Phtaleïne.

17. Rhodamin G,
18. Violamin R,
19. Fluoresceïn,
20. Eosin,
21. Phloxin P,
22. Phloxin,
23. Erythrosin,
24. Rose bengale.

II. Diphenylmethanfarbstoffe.

25. Auramin.

III. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe.

26. Viktoriablau, B.

IV. Akridinfarbstoffe.

27. Phosphin.

V. Azofarbstoffe.

28. 36. 44. *R*-azo-α-naphtol,
29. 37. 45. *R*-azo-β-naphtol,
30. 38. 46. *R*-azo-α-naphtylamin,
31. 39. 47. *R*-azo-β-naphtylamin,
32. 40. 48. *R*-azo-β-2-naphtol-6-sulfosäure (Schäffer).
33. 41. 49. *R*-azo-β-2-naphtol-3·6-disulfosäure (*R*-Salz),
34. 42. 50. *R*-azo-β-2-naphtol-6·8-disulfosäure (*G*-Salz),
35. 43. 51. *R*-azo-resorcin.

(*R* bezeichnet den Rest des Anilins, des *o*-Toluidins und des *p*-Toluidins.)

VI. Komponenten der Azofarbstoffe.

52. Anilin.
53. Dimethylanilin.
54. *o*-Toluidin,
55. *p*-Toluidin,
56. Xylidin,

57. **Cumidin,**
58. **α-Naphtol,**
59. **β-Naphtol,**
60. **α-Naphtylamin,**
61. **β-Naphtylamin,**
62. **β-2-Naphtol-3·6-disulfosäure (*R*-Salz),**
63. **β-2-Naphtol-6·8-disulfosäure (*G*-Salz).**

Das in dieser Übersicht aufgeführte Material ist in folgendem ausführlicher behandelt. Die Zusammenstellung enthält neben den Handelsnamen auch die wissenschaftlichen Bezeichnungen, die chemische Zusammensetzung und das daraus ermittelte Molekulargewicht der Körper. Ferner sind die Lösungsmittel, sowie die molekulare Konzentration und die Farbe der Absorptionslösungen angegeben; bei den Triphenylmethanen findet sich ausserdem noch eine Angabe über das Verhalten der Lösungen beim Zusatz von Ammoniak. Auf frühere Untersuchungen ist bei den einzelnen Farbstoffen der Einfachheit halber nur durch den Namen des betreffenden Autors hingewiesen. Die Angaben beziehen sich auf die in der Literaturübersicht angeführten Arbeiten, und zwar, sofern nichts besonderes vermerkt ist, auf Absorptionsuntersuchungen im sichtbaren Spektrum.

I. Triphenylmethanfarbstoffe.

Diamidoderivate.

1. Malachitgrün, Tetramethyldiparamidotriphenylcarbinolanhydrid, $C_{23}H_{25}N_2Cl$.

   Grünglänzende Blättchen vom Molekulargewicht 364. 0·364 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die blaugrüne Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak allmählich entfärbt. Untersucht von Vogel, Landauer, Formánek und Hruza.

2. Brillantgrün, Tetraäthyldiparamidotriphenylcarbinolanhydrid, $C_{27}H_{34}N_2SO_4$.

   Goldglänzende Kristalle vom Molekulargewicht 482. 0·482 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die blaugrüne Farbe der Lösung verschwindet allmählich beim Zusatz von Ammoniak. Untersucht von Formánek.

3. Säuregrün extra konzentriert, Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinoltrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{37}H_{35}N_2S_3O_{10}Na_3$.

   Hellgrünes Pulver vom Molekulargewicht 832. 0·832 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die grüne Lösung entfärbt sich nach Zusatz von Ammoniak. Untersucht von Formánek.

4. Patentblau, *m*-Oxytetraäthyldiamidotriphenylcarbinolanhydriddisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{27}H_{31}N_2S_2O_6Na$.

   Kupferrotes Pulver vom Molekulargewicht 566. 0·566 g gelöst in 100 ccm

C_2H_6O. Die grünlichblaue Farbe der Lösung geht bei Zusatz von Ammoniak in ein etwas tieferes Blau über. Untersucht von Formánek und Hruza.

Triamidoderivate.

5. Parafuchsin, salzsaures Pararosanilin, $C_{19}H_{26}N_3ClO_4$.

Grünlich glänzende Kristalle vom Molekulargewicht 395. 0·395 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die rote Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak allmählich entfärbt. Untersucht von Vogel und Hruza.

6. Fuchsin, salzsaures Rosanilin, $C_{20}H_{28}N_3ClO_4$.

Grün glänzendes Kristallpulver vom Molekulargewicht 409. 0·409 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die bläulichrote Lösung wird durch Ammoniak langsam entfärbt. Untersucht von Vogel, Landauer, Formánek und Hruza.

7. Neufuchsin, salzsaures Triamidotritolylcarbinolanhydrid, $C_{22}H_{24}N_3Cl$.

Glänzendes Pulver vom Molekulargewicht 365. 0·365 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die bläulichrote Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak entfärbt. Untersucht von Formánek.

8. Methylviolett 2 B, Pentamethylpararosanilin (Chlorhydrat), $C_{24}H_{28}N_3Cl$.

Metallisch grün glänzendes Pulver vom Molekulargewicht 393. 0·393 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die violette Lösung wird durch Ammoniak allmählich entfärbt. Untersucht von Vogel, Landauer, Formánek und Hruza.

9. Kristallviolett 11 B, Hexamethylpararosanilin (Chlorhydrat), $C_{25}H_{30}N_3Cl$.

Metallisch glänzende Kristalle vom Molekulargewicht 407. 0·407 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die violette Lösung wird durch Ammoniak allmählich entfärbt. Untersucht von Vogel, Landauer und Hruza.

10. Baumwollblau 6 extra, Triphenylrosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{38}H_{29}N_3S_3O_9Na_2$.

Blaurot glänzendes Pulver vom Molekulargewicht 813. 0·813 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die blaue Farbe der Lösung geht bei Zusatz von Ammoniak in Violett über und entfärbt sich langsam. Untersucht von Formánek.

11. Säurefuchsin, Rosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{19}H_{15}N_3S_3O_9Na_2$.

Metallisch grün glänzendes Pulver vom Molekulargewicht 571. 0·571 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die bläulichrote Lösung entfärbt sich nach Zusatz von Ammoniak. Untersucht von Formánek.

12. Säureviolett, Dimethylrosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{22}H_{21}N_3S_3O_9Na_2$.

Violettes Pulver vom Molekulargewicht 613. 0·613 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die violette Lösung wird durch Ammoniak entfärbt. Untersucht von Formánek.

13. Alkaliblau, Triphenylpararosanilinmonosulfosäure (*Na*-Salz), $C_{37}H_{30}N_3SO_4Na$.

Blaues Pulver vom Molekulargewicht 635. 0·635 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die blaue Farbe der Lösung geht nach Zusatz von Ammoniak in Violett über und verschwindet dann langsam. Untersucht von Formánek und Landauer.

14. Methylblau, Triphenylpararosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{37}H_{27}N_3S_3O_9Na_2$.

Dunkelblaues Pulver vom Molekulargewicht 799. 0·799 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die blaue Lösung wird nach Zusatz von Ammoniak entfärbt. Untersucht von Hruza und Formánek.

15. Höchster Neublau, Trimethyltriphenylpararosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{40}H_{34}N_3O_{10}S_3Na_3$.

Dunkelblaues Pulver vom Molekulargewicht 881. 0·881 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die blaue Farbe der Lösung verschwindet beim Zusatz von Ammoniak. Untersucht von Hruza und Formánek.

Hydroxylderivate.

16. Aurin, *p*-Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$.

Gelbbraune Stücke mit dunkelgrünem, muschelartigem Bruch vom Molekulargewicht 290. 0·290 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die goldgelbe Farbe der Lösung geht beim Zusatz von Ammoniak in kirschrot über. Untersucht von Hruza.

Phtaleïne.

17. Rhodamin G, Triäthylrhodamin (basisches Chlorhydrat), $C_{26}H_{27}N_2O_3Cl$.

Grünes Kristallpulver vom Molekulargewicht 450. 0·450 g gelöst in 100 ccm H_2O. Rotviolette Lösung mit schwacher Fluoreszenz. Untersucht von Hruza und Formánek.

18. Violamin R, Diorthotolylmetaamidophenolphtaleïnsulfosäure (*Na*-Salz), $C_{34}H_{25}N_2SONa$.

Violettrotes Pulver vom Molekulargewicht 612. 0·612 g gelöst in 100 ccm H_2O. Violette Lösung ohne Fluoreszenz. Untersucht von Formánek.

19. Fluoresceïn, Fluoresceïnkalium, $C_{20}H_{10}O_5K_2$.

Gelbbraunes Pulver vom Molekulargewicht 408. 0·408 g gelöst in 100 ccm H_2O. Gelbe Lösung mit stark gelbgrüner Fluoreszenz. Untersucht von Vogel, Landauer, Krüss, Hruza und Formánek.

20. Eosin, Tetrabromfluoresceïnkalium, $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$.

Bräunlichrotes Pulver vom Molekulargewicht 724. 0·724 g gelöst in 100 ccm H_2O. Gelbrote Lösung mit grüner Fluoreszenz. Untersucht von Vogel, Landauer, Krüss, Hruza und Formánek.

21. Phloxin P, Tetrabromdichlorfluoresceïnkalium, $C_{20}H_4O_5Br_4Cl_2K_2$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 792. 0·792 g gelöst in 100 ccm H_2O. Kirschrote Lösung mit grünlichgelber Fluoreszenz. Untersucht von Hruza.

22. Phloxin, Tetrabromtetrachlorfluoresceïnkalium, $C_{20}H_2O_5Br_4Cl_4K_2$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 860. 0·860 g gelöst in 100 ccm H_2O. Blaurote Lösung mit schwach dunkelgrüner Fluoreszenz. Untersucht von Vogel und Hruza.

23. Erythrosin, Tetrajodfluoresceïnnatrium, $C_{20}H_6O_5J_4Na_2$.

Rotes Pulver vom Molekulargewicht 880. 0·880 g gelöst in 100 ccm H_2O. Gelblichrote Lösung ohne Fluoreszenz. Untersucht von Vogel, Hruza und Formánek.

24. Rose bengale, Tetrajoddichlorfluoresceïnkalium, $C_{20}H_4J_4Cl_2O_5K_2$.

Dunkelrotes Pulver vom Molekulargewicht 980. 0·980 g gelöst in 100 ccm H_2O. Bläulichrote Lösung ohne Fluoreszenz. Untersucht von Vogel und Formánek.

II. Diphenylmethanfarbstoffe.

25. Auramin, Amidotetramethyldiamidodiphenylmethan (Chlorhydrat), $C_{17}H_{22}N_3Cl$.

Schwefelgelbes Pulver vom Molekulargewicht 303. 0·303 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung hellgelb. Untersucht von Formánek.

III. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe.

26. Viktoriablau B, Phenyltetramethyltriamido-α-naphtyldiphenylcarbinol (Chlorhydrat), $C_{33}H_{32}N_3Cl$.

Violettes Pulver vom Molekulargewicht 505. 0·505 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung blau. Untersucht von Formánek.

IV. Acridinfarbstoffe.

27. Phosphin, Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$.

Orangegelbes Pulver vom Molekulargewicht 285. 0·285 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Orangegelbe Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz. Untersucht von Vogel und Formánek.

V. Azofarbstoffe.

Farbstoffe aus Anilin.

28. Anilinazo-α-naphtol, $C_{16}H_{12}N_2O$.

Rotbraunes Pulver vom Molekulargewicht 248. 0·248 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett. Untersucht von Grebe.

0·248 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelblichrot.

29. Anilinazo-β-naphtol, Sudan I, $C_{16}H_{12}N_2O$.

Ziegelrote Kristallnadeln vom Molekulargewicht 248. 0·248 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: hellrot. Untersucht von Grebe.

0·248 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: orange. Untersucht von Hruza.

30. Anilinazo-α-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$.

Dunkelgrünes Kristallpulver vom Molekulargewicht 247. 0·247 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: weinrot. Untersucht von Grebe.

0·247 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: rot.

31. Anilinazo-β-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$.

Hellgelbe Nadeln vom Molekulargewicht 247. 0·247 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett. Untersucht von Grebe.

0·247 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb.

32. Anilinazo-β-naphtolmonosulfosäure 2·6 (Schäffer). Na-Salz, Ponceau 4 G B. $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 350. 0·350 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: orangegelb. Untersucht von Grebe.

0·350 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: orangegelb. Untersucht von Formánek.

33. Anilinazo-β-naphtoldisulfosäure 2.3.6 (R-Salz). Na-Salz, Ponceau 2 G. $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Na_2$.

Feurigrotes Pulver vom Molekulargewicht 452. 0·452 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: kirschrot. Untersucht von Grebe.

0·452 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: rotgelb. Untersucht von Hruza.

34. Anilinazo-β-naphtoldisulfosäure 2.6.8 (G-Säure). Na-Salz, Orange G. $C_{16}H_{20}N_2S_2O_7Na_2$.

Gelbrotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 452. 0·452 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: orange. Untersucht von Grebe.

0·452 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: gelb. Untersucht von Formánek.

35. Anilinazoresorcin, Sudan G. $C_{12}H_{10}N_2O_2$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 214. 0·214 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: gelb. Untersucht von Grebe.

0·214 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb. Untersucht von Formánek.

Farbstoffe aus o-Toluidin.

36. o-Toluidinazo-α-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

Schwarzbraunes Pulver vom Molekulargewicht 262. 0·262 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett.

0·262 g gelöst in 100 ccm C_3H_6O. Farbe der Lösung: gelbrot.

37. o-Toluidinazo-β-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

Hellrotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 262. 0·262 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: rot.

0·262 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: orange.

38. o-Toluidinazo-α-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

Schwärzliches Kristallpulver vom Molekulargewicht 261. 0·261 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: dunkelrot.

0·261 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: rot.

39. o-Toluidinazo-β-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

Hellgelbe Nadeln vom Molekulargewicht 261. 0·261 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett.

0·261 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: goldgelb.

40. o-Toluidinazo-β-naphtolmonosulfosäure 2·6 (Schäffer). Na-Salz, Orange G T. $C_{17}H_{13}N_2SO_4Na$.

Scharlachrotes Pulver vom Molekulargewicht 364. 0·364 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: rot.

0·364 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: orangegelb.

41. *o*-Toluidinazo-*β*-naphtoldisulfosäure 2.3.6 (*R*-Säure). *Na*-Salz. $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

Rotes Pulver vom Molekulargewicht 466. 0·466 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: kirschrot.

0·466 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: gelbrot.

42. *o*-Toluidinazo-*β*-naphtoldisulfosäure 2.6.8 (*G*-Säure). *Na*-Salz. $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

Rotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 466. 0·466 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: orange.

0·466 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: orangegelb.

43. *o*-Toluidinazoresorcin, $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

Rotes Pulver vom Molekulargewicht 228. 0·228 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: gelb.

0·228 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb.

Farbstoffe aus *p*-Toluidin.

44. *p*-Toluidinazo-*α*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 262. 0·262 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett.

0·262 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelbrot.

45. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

Dunkelrote Nadeln vom Molekulargewicht 262. 0·262 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: rot.

0·262 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: orange.

46. *p*-Toluidinazo-*α*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

Grünes Kristallpulver vom Molekulargewicht 261. 0·261 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: dunkelrot.

0·261 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: rot.

47. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

Rötlichgelbe Nadeln vom Molekulargewicht 261. 0·261 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett.

0·261 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb.

48. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtolmonosulfosäure 2·6 (Schäffer), *Na*-Salz. $C_{17}H_{13}N_2SO_4Na$.

Hellrotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 364. 0·364 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: rot.

0·364 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: orangegelb.

49. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtoldisulfosäure 2.3.6 (*R*-Säure). *Na*-Salz. $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

Dunkelrotes Pulver vom Molekulargewicht 466. 0·466 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: kirschrot.

0·466 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: rotgelb.

50. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtoldisulfosäure 2.6.8 (*G*-Säure). *Na*-Salz. $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

Hellrotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 466. 0·466 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: orange.

0·466 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: gelbrot.

51. *p*-Toluidinazoresorcin, $C_{13}H_2N_2O_2$.

Gelbrotes Pulver vom Molekulargewicht 228. 0·228 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: gelb.

0·228 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb.

VI. Komponenten der Azofarbstoffe.

52. Anilin, C_6H_7N.

Gelbliche, ölige Flüssigkeit vom Molekulargewicht 93. 0·093 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos. Untersucht im Ultraviolett von Hartley und Huntington.

53. Dimethylanilin, $C_8H_{11}N$.

Gelbbraune, ölige Flüssigkeit vom Molekulargewicht 121. 0·121 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

54. *o*-Toluidin, C_7H_9N.

Rotbraune, ölige Flüssigkeit vom Molekulargewicht 107. 0·107 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos. Absorption im Ultraviolett untersucht von Hartley.

55. *p*-Toluidin, C_7H_9N.

Weisse Kristalle vom Molekulargewicht 107. 0·107 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos. Absorption im Ultraviolett untersucht von Hartley.

56. Xylidin, $C_8H_{11}N$.

Braungelbe, ölige Flüssigkeit vom Molekulargewicht 121. 0·121 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

57. Cumidin, $C_9H_{13}N$.

Bräunliche Kristalle vom Molekulargewicht 135. 0·135 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

58. *α*-Naphtol, $C_{10}H_8O$.

Glänzende Kristallnadeln vom Molekulargewicht 144. 0·144 g gelöst in 50 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

59. *β*-Naphtol, $C_{10}H_8O$.

Kristallinische Blättchen vom Molekulargewicht 144. 0·144 g gelöst in 50 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

60. *α*-Naphtylamin, $C_{10}H_9N$.

Rötliche, kristallinische Stücke vom Molekulargewicht 143. 0·143 g gelöst in 50 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

61. *β*-Naphtylamin, $C_{10}H_9N$.

Rötliches Pulver vom Molekulargewicht 143. 0·143 g gelöst in 50 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

62. β-Naphtoldisulfosäure 2.3.6 (*R*-Säure). *Na*-Salz. $C_{10}H_6S_2O_7Na_2$.
Weisses Pulver vom Molekulargewicht 348. 0·348 g gelöst in 50 ccm H_2O. Lösung farblos.

63. β-Naphtoldisulfosäure 2.6.8 (*G*-Säure). *Na*-Salz. $C_{10}H_6S_2O_7Na_2$.
Weisses Pulver vom Molekulargewicht 348. 0·348 g gelöst in 50 ccm H_2O. Lösung farblos.

Ergebnisse der Untersuchung.

Für das vorstehend verzeichnete Material wurde nach der entwickelten Methode auf photographischem Wege Grösse und Lage der Absorption bestimmt, und zwar in einem Intervall von $\lambda = 580\,\mu\mu$ bis $\lambda = 200\,\mu\mu$. Die bei der Ausmessung der Platten mittels des Komparators erhaltenen Werte, die die Absorption der einzelnen Körper bei verschiedenen Schichtdicken charakterisieren, sind zunächst in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die einzelnen Tabellen geben direkt ein Bild der betreffenden Absorptionsaufnahme, wenn man sich auf die photographische Platte die Grösse der Schichtdicken und an die Grenzpunkte des durchgelassenen und des absorbierten Lichtes die Wellenlängenwerte hinzugefügt denkt. Das durchgelassene Licht ist durch verbindende Striche, das absorbierte durch freie Zwischenräume angedeutet. Die Dicken der einzelnen Schichten sind in mm, die Wellenlängen in $\mu\mu$ angegeben. Hiernach gibt also z. B. Tabelle 1 über den Absorptionscharakter einer alkoholischen Lösung des Malachitgrüns von der angegebenen konstanten Konzentration folgenden Aufschluss:

Bei einer Schichtdicke von 1·0 mm wird das Licht von $\lambda = 496\,\mu\mu$ bis $\lambda = 466\,\mu\mu$ durchgelassen, von $\lambda = 466\,\mu\mu$ bis $\lambda = 370\,\mu\mu$ absorbiert, von $\lambda = 370\,\mu\mu$ bis $\lambda = 336\,\mu\mu$ durchgelassen und von $\lambda = 336\,\mu\mu$ an einseitig im Ultraviolett absorbiert. Schichtdicken von 0·8 und 0·6 mm zeigen ein ähnliches Bild, nur dass mit abnehmender Schichtdicke die Ausdehnung des durchgelassenen Lichtes wächst, während die Breite der Absorptionsbanden abnimmt. Bei einer Schichtdicke von 0·4 mm tritt ein neuer Absorptionsstreif im Ultraviolett von $\lambda = 326\,\mu\mu$ bis $\lambda = 275\,\mu\mu$ auf. Bei 0·2 mm Schichtdicke ist es ähnlich, dagegen lässt eine 0·1 mm dicke Schicht der absorbierenden Farbstofflösung das Licht durch von $\lambda = 546\,\mu\mu$ bis $\lambda = 215\,\mu\mu$. An zwei Stellen, die durch die fettgedruckten Zahlen $\lambda = 422\,\mu\mu$ und $\lambda = 310\,\mu\mu$ gekennzeichnet sind, erscheint das Spektrum stark geschwächt, die Wirkung des Lichtes auf die photographische Platte hat hier ein Minimum. Diese Werte bezeichnen mithin die Lage der Absorptionsmaxima.

An der Hand dieses ausführlichen Beispiels wird nun die abgekürzte Darstellungsweise der Tabellen leicht verständlich sein.

1. Malachitgrün, $C_{23}H_{26}N_2Cl$.

mm	0·364 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·364 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	496—446 370—336	1·0	—322
0·8	501—463 376—332	0·8	—319
0·6	507—461 379—330	0·6	—315
0·4	511—455 390—326 275—248	0·4	—282
0·2	528—446 402—320 300—221	0·2	—277 237—226
0·1	546——**422**——**310**——215	0·1	—272 250—223

2. Brillantgrün, $C_{27}H_{34}N_2SO_4$.

mm	0·482 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·482 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	500—467 373—335	1·0	—326
0·8	505—465 376—334	0·8	—322
0·6	514—463 381—332 273—260	0·6	—317
0·4	526—460 390—329 280—236	0·4	—286
0·2	541—449 408—326 300—225	0·2	—281 250—225
0·1	557——**429**——**313**——209	0·1	—273 263—219

3. Säuregrün, extra konzentr., $C_{37}H_{35}N_2S_3O_{10}Na_3$.

mm	0·832 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·832 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	531—455 402—335	1·0	—315 306—291
0·8	539—452 408—330	0·8	——**311**——287 240—233
0·6	546—444 419—324 299—234	0·6	——————282 245—232
0·4	560——**433**——**313**——232	0·4	————————**264**——227
0·2	565————————————225	0·2	————————————219
0·1	572————————————217	0·1	————————————212

4. Patentblau, $C_{27}H_{31}N_2S_2O_6Na$.

mm	0·566 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·566 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	507—435 363—340	1·0	494—436 367—333
0·8	512—432 373—339	0·8	498—433 373—330
0·6	525—428 378—336 275—244	0·6	511—430 378—328
0·4	534—422 397—325 288—238	0·4	526—422 390—324 279—271
0·2	552——**410**——**308**——225	0·2	541——**408**——**308**——226
0·1	567————————————216	0·1	559————————————210

5. Parafuchsin, $C_{19}H_{26}N_3ClO_4$.

mm	0·395 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·395 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	425—320	1·0	—299 278—268
0·8	433—314	0·8	—293 284—266
0·6	435—313 266—249	0·6	——**289**——261
0·4	446—310 275—245	0·4	——————258
0·2	455—297 285—225	0·2	——————219
0·1	466——**290**——220	0·1	——————213

6. Fuchsin, $C_{20}H_{28}N_3ClO_4$.

mm	0·409 g in 100 ccm C_2H_6O			mm	0·209 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$	
1·0	439—315			1·0	—298	278—266
0·8	443—313	262—248		0·8	—292	284—262
0·6	446—310	268—246		0·6	——289—	—258
0·4	452—307	278—225		0·4	———	—256
0·2	461—299	285—220		0·2	———	—222
0·1	467——291	——218		0·1	———	—215

7. Neufuchsin, $C_{22}H_{24}N_3Cl$.

mm	0·365 g in 100 ccm C_2H_6O			mm	0·365 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$	
1·0	430—317			1·0	—302	276—269
0·8	435—314	261—254		0·8	—298	278—262
0·6	441—311	266—250		0·6	—296	281—261
0·4	446—308	275—245		0·4	——290—	—256
0·2	461—305	282—233		0·2	———	—225
0·1	465——292	——206		0·1	———	—217

8. Methylviolett 2 B, $C_{24}H_{28}N_3Cl$.

mm	0·393 g in 100 ccm C_2H_6O			mm	0·393 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$	
1·0	468—343			1·0	—321	
0·8	470—333			0·8	—317	
0·6	473—322			0·6	—292	
0·4	477—318	278—258	236—231	0·4	—277	
0·2	485—313	289——247	——225	0·2	—271	248—221
0·1	498——302	———	——221	0·1	——260—	—216

9. Kristallviolett 11 B, $C_{25}H_{30}N_3Cl$.

mm	0·407 g in 100 ccm C_2H_6O			mm	0·407 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$	
1·0	470—330			1·0	—293	
0·8	473—325			0·8	—282	
0·6	475—321	275—271		0·6	—276	238—224
0·4	480—318	280—258	236—233	0·4	—272	248—219
0·2	488—314	293——249	——225	0·2	——260—	—217
0·1	505——305	———	——219	0·1	———	—204

10. Baumwollblau 6 extra, $C_{38}H_{29}N_3S_3O_9Na_2$.

mm	0·813 g in 100 ccm C_2H_6O			mm	0·813 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$	
1·0	481—330			1·0	—321	262—233
0·8	490—328	252—237		0·8	—317	266—231
0·6	500—326	260—232		0·6	—313	274—225
0·4	507—323	295—226		0·4	—302	286—220
0·2	516——311	——223		0·2	——294—	—214
0·1	531———	——215		0·1	———	—204

11. Säurefuchsin, $C_{19}H_{15}N_3S_3O_9Na_2$.

mm	0·571 g in 100 ccm H_2O	mm	0·571 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	427—335	1·0	—323 278—270
0·8	433—328	0·8	—318 285—267
0·6	439—322 262—259	0·6	—313 301—265
0·4	449—311 277—244	0·4	——**308**——258
0·2	457——**294**——233	0·2	——————230
0·1	461——————221	0·1	——————219

12. Säureviolett, $C_{22}H_{21}N_3S_3O_9Na_2$.

mm	0·613 g in 100 ccm H_2O	mm	0·631 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	446—340	1·0	—324 277—273
0·8	449—331	0·8	—320 286—270
0·6	455—320 275—271	0·6	—314 299—268
0·4	461—314 286—262	0·4	——**309**——259
0·2	480——**300**——233	0·2	——————227
0·1	502——————224	0·1	——————217

13. Alkaliblau, $C_{37}H_{30}N_3SO_4Na$.

mm	0·635 g in 100 ccm H_2O	mm	0·635 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	494—345	1·0	—335
0·8	500—342	0·8	—333
0·6	501—339	0·6	—332
0·4	531—334	0·4	—330 268—233
0·2	549—327 265—231	0·2	—318 278—224
0·1	569—320 281—226	0·1	——**300**——217
	(**305**)		

14. Methylblau, $C_{37}H_{27}N_3S_3O_9Na_2$.

mm	0·799 g in 100 ccm H_2O	mm	0·799 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	478—354	1·0	—342
0·8	486—349	0·8	—340
0·6	492—345	0·6	—338
0·4	497—340	0·4	—333 262—233
0·2	515—333 276—233	0·2	—324 278—221
0·1	552—326 284—224	0·1	——**301**——209
	(**308**)		

15. Höchster Neublau, $C_{40}H_{34}N_3S_3O_{10}Na_3$.

mm	0·881 g in 100 ccm H_2O	mm	0·881 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	463—349	1·0	—350
0·8	478—344	0·8	—348
0·6	483—342	0·6	—344
0·4	489—335	0·4	—340 265—236
0·2	502—325 298—233	0·2	—324 288—226
0·1	516——**311**——221	0·1	——**306**——220

16. Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$.

mm	0·290 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	—534 420—286
0·8	—532 425—283
0·6	—529 434—279 262—248
0·4	—519 452——**271**——240
0·2	—505 476——————231
0·1	——**491**——————220

mm	0·290 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	449—299
0·8	460—296 262—253
0·6	470—293 268—248
0·4	477——**280**——244
0·2	—572 496——————231
0·1	—567 515——————223

17. Rhodamin G, $C_{26}H_{27}N_2O_3Cl$.

mm	0·450 g in 100 ccm H_2O
1·0	456—376
0·8	460—371 335—329
0·6	466—362 344—322
0·4	470——**353**——317
0·2	479——————269
0·1	490——————219

18. Violamin R, $C_{34}H_{25}N_2SO_6Na$.

mm	0·612 g in 100 ccm H_2O
1·0	449—402
0·8	461—387
0·6	466—376 347—328
0·4	470——**361**——322
0·2	480——————315 298—243
0·1	494——————**306**——225

19. Fluoresceïn, $C_{20}H_{10}O_5K_2$.

mm	0·408 g in 100 ccm H_2O
1·0	—529 412—343
0·8	—527 418—340
0·6	—525 424—333 307—299
0·4	—521 432——**321**——293 277—262
0·2	—516 446——————**285**——248
0·1	—514 461——————————221

20. Eosin, $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$.

mm	0·724 g in 100 ccm H_2O
1·0	—569 420—367
0·8	—567 435—360
0·6	—565 444—355 332—321
0·4	—559 447——**344**——314
0·2	—555 463——————**303**—265
0·1	—552 473——————————221

21. Phloxin P, $C_{20}H_4O_5Cl_2Br_4K_2$.

mm	0·792 g in 100 ccm H_2O
1·0	—578 443—357
0·8	—575 446—354
0·6	—572 449—321
0·4	—570 460—314
0·2	—567 470——**305**—262
0·1	—565 480——————221

22. Phloxin, $C_{20}H_2O_5Cl_4Br_4K_2$.

mm	0·860 g in 100 ccm H_2O
1·0	—583 438—357
0·8	—580 443—354
0·6	—575 450—352
0·4	—572 457—318
0·2	—569 472——**307**—268
0·1	—567 480——————233

23. Erythrosin, $C_{20}H_6O_5J_4Na_2$.

mm	0·880 g in 100 ccm H_2O
1·0	—579 436—368
0·8	—576 442—356
0·6	—572 451—332
0·4	—569 459—317
0·2	—563 471——**309**—269
0·1	—557 480——————220

24. Rose bengale, $C_{20}H_4O_5J_4Cl_2K_2$.

mm	0·980 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	432—367
0·8	441—344
0·6	452—333
0·4	—580 462—325
0·2	—577 473——**310**—272
0·1	—572 483——————231

25. Auramin, $C_{17}H_{22}N_3Cl$.

mm	0·303 g in 100 ccm C_2H_6O			
1·0	—481		333—320	303—283
0·8	—480		334—318	310—281
0·6	—478		335——314——	——276
0·4	—473		347————	——272
0·2	—464	394—383	361————	——217
0·1	—460	406——372——	————	——207

26. Viktoriablau B, $C_{33}H_{32}N_3Cl$.

mm	0·505 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	480—402
0·8	489—398
0·6	496—390
0·4	500—366
0·2	511—256
0·1	531—228

27. Phosphin, $C_{19}H_{15}N_3$.

mm	0·285 g in 100 ccm C_2H_6O			
1·0	—539		335—322	
0·8	—537	406—396	338—318	
0·6	—534	414—385	347—313	
0·4	—524	440——366——	——305	
0·2	——481——	————	——293	265—245
0·1	————	————	————280	——218

28. Anilinazo-α-naphtol, $C_{16}H_{12}N_2O$.

mm	0·248 g in 100 ccm H_2SO_4
1·0	458—415
0·8	470—410
0·6	477—395
0·4	483—247
0·2	490—224
0·1	509—214

mm	0·248 g in 100 ccm C_2H_6O		
1·0	—552		
0·8	—541	347—315	
0·6	—536	363—299	
0·4	—525	376—286	263—248
0·2	——490—406——	————275	——217
0·1	————	————	——208

29. Anilinazo-β-naphtol, $C_{16}H_{12}N_2O$.

mm	0·248 g in 100 ccm H_2SO_4		
1·0			
0·8			
0·6			
0·4		410—328	301—277
0·2	—544	444——311——	——248
0·1	—528	474————	——223

mm	0·248 g in 100 ccm C_2H_6O		
1·0	—549		
0·8	—546	347—330	
0·6	—541	363—327	289—273
0·4	—537	385—318	305—270
0·2	—534	446——311——	——242
0·1	——514——	————	——234

30. Anilinazo-α-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$.

mm	0·247 g in 100 ccm H_2SO_4	
1·0		
0·8		
0·6	425—324	
0·4	467—310	278—246
0·2	490——293——	——231
0·1	572————	——217

mm	0·247 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	420—376
0·8	429—373
0·6	438—318
0·4	449—229
0·2	474—217
0·1	485—207

31. Anilinazo-β-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$.

mm	0·247 g in 100 ccm H_2SO_4			mm	0·247 g in 100 ccm C_2H_6O		
1·0		394—353		1·0	—519	404—327	
0·8		404—352		0·8	—515	410—324	
0·6		416—349		0·6	—511	414—322	
0·4	494—461	444—345		0·4	—500	427—319	
0·2	521——453——340		302—238	0·2	—494	446—315	291—248
0·1	572——————322——215			0·1	——474——————306——231		

32. Anilinazo-2-naphtol-6-sulfosäure, $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$.

mm	0·350 g in 100 ccm H_2SO_4		mm	0·350 g in 100 ccm H_2O		
1·0	—569		1·0	—556	363—338	
0·8	—567	388—342	0·8	—552	383—329	
0·6	—565	408—315	0·6	—549	410—327	
0·4	—555	424—262	0·4	—536	449——315—258	
0·2	—516	452—233	0·2	——493——————227		
0·1	—536	479—220	0·1	——————————219		

33. Anilinazo-2-naphtol-3·6-disulfosäure, $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Na_2$.

mm	0·452 g in 100 ccm H_2SO_4		mm	0·425 g in 100 ccm H_2O		
1·0	—557		1·0	—575		
0·8	—555	387—343	0·8	—570	367—347	
0·6	—552	402—296	0·6	—565	402—331	309—293
0·4	—549	433—270	0·4	—562	441——321——274	
0·2	—544	455—248	0·2	—536	463————————257	
0·1	—539	481—223	0·1	——500——————————225		

34. Anilinazo-2-naphtol-6·8-disulfosäure, $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Na_2$.

mm	0·452 g in 100 ccm H_2SO_4			mm	0·452 g in 100 ccm H_2O		
1·0	—541			1·0	—541		
0·8	—539	376—361	295—285	0·8	—539	382—355	
0·6	—536	394—340	304—276	0·6	—536	406—344	302—274
0·4	—534	422——317——272		0·4	—533	433—329	313—267
0·2	—531	444————————233		0·2	—527	455——320——225	
0·1	—519	474————————217		0·1	——491——————————219		

35. Anilinazoresorcin, $C_{12}H_{10}N_2O_2$.

mm	0·214 g in 100 ccm H_2SO_4		mm	0·214 g in 100 ccm C_2H_6O	
1·0	—549	347—251	1·0	—502	310—266
0·8	—541	356—234	0·8	—489	320—250
0·6	—536	365—230	0·6	—480	337—229
0·4	—531	376—221	0·4	—461	357—224
0·2	—511	413—212	0·2	——408——218	
0·1	—483	446—204	0·1	——————200	

36. *o*-Toluidinazo-*α*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

mm	0·262 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0		1·0	—536 346—322
0·8	463—310	0·8	—534 354—315
0·6	477—254	0·6	—446 363—293
0·4	496—234	0·4	—427 383——275—248
0·2	524—219	0·2	——406——219
0·1	581—212	0·1	——208

37. *o*-Toluidinazo-*β*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

mm	0·262 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0		1·0	—557
0·8		0·8	—555 356—330
0·6		0·6	—552 367—326 298—274
0·4	438—313—262	0·4	—546 394——313——270
0·2	463——240	0·2	—536 449——239
0·1	—555 489——223	0·1	——515——232

38. *o*-Toluidinazo-*α*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

mm	0·261 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0		1·0	
0·8	360—340	0·8	385—330
0·6	422—321 274—259	0·6	410—315
0·4	460——298——237	0·4	427—233
0·2	494——223	0·2	465—219
0·1	572——212	0·1	502—210

39. *o*-Toluidinazo-*β*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

mm	0·261 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·261 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	402—352	1·0	—520 391—328
0·8	410—350	0·8	—517 400—326
0·6	430—348	0·6	—514 410—324
0·4	500—463 446—346	0·4	—507 422—320
0·2	546——455——342 304—239	0·2	—492 449—317 288—250
0·1	575——323——216	0·1	——474——306——232

40. *o*-Toluidinazo-*β*-2-naphtol-6-sulfosäure, $C_{17}H_{13}N_2SO_4Na$.

mm	0·364 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·364 g in 100 ccm H_2O
1·0	—569	1·0	—569 361—345
0·8	—568 373—343	0·8	—568 370—336
0·6	—567 406—322 301—282	0·6	—567 383—322
0·4	—559 422——311——266	0·4	—555 427——316—271
0·2	—555 449——236	0·2	—539 452——251
0·1	—552 470——221	0·1	——496——211

41. *o*-Toluidinazo-2-naphtol-3·6-disulfosäure, $C_{17}H_{12}N_2O_7Na_2$.

mm	0·466 g in 100 ccm H_2SO_4		mm	0·466 g in 100 ccm H_2O	
1·0	—565	433—270	1·0	—562	432—323—275
0·8	—563	438—265	0·8	—556	443——271
0·6	—560	446—254	0·6	—552	449——266
0·4	—557	467—236	0·4	—539	470——246
0·2	—549	485—225	0·2	——503	——219
0·1	—540	496—203	0·1	——	——206

42. *o*-Toluidinazo-2-naphtol-6·8-disulfosäure, $C_{17}H_{12}N_2O_7Na_2$.

mm	0·466 g in 100 ccm H_2SO_4			mm	0·466 g in 100 ccm H_2O		
1·0	—559			1·0	—552		
0·8	—557	367—355	298—284	0·8	—547		
0·6	—555	387—344	308—279	0·6	—541	385—354	298—274
0·4	—549	420——320	——274	0·4	—536	430—344	308—270
0·2	—541	444——	——235	0·2	—531	449——324	——256
0·1	—536	463——	——220	0·1	——491	——	——220

43. *o*-Toluidinazoresorcin, $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

mm	0·228 g in 100 ccm H_2SO_4		mm	0·228 g in 100 ccm C_2H_6O	
1·0	—546	357—234	1·0	—519	336—270
0·8	—541	363—232	0·8	—511	344—262
0·6	—539	376—225	0·6	—502	351—254
0·4	—536	387—219	0·4	—492	363—229
0·2	—516	422—213	0·2	—481	390—218
0·1	—485	449—206	0·1	——435	——208

44. *p*-Toluidinazo-*α*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

mm	0·262 g in 100 ccm H_2SO_4		mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O.	
1·0			1·0	—562	
0·8			0·8	—555	
0·6			0·6	—549	335—327
0·4	467—311	289—251	0·4	—534	360—296
0·2	485——300	——235	0·2	—422	385—245
0·1	502——	——216	0·1	——402	——218

45. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

mm	0·262 g in 100 ccm H_2SO_4		mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O		
1·0	—575		1·0	—556		
0·8	—572	366—344	0·8	—554		
0·6	—567	394—317	0·6	—552	347—329	
0·4	—563	430—273	0·4	—546	383—318	306—272
0·2	—557	449—238	0·2	—536	446——312	——243
0·1	—555	467—223	0·1	——495	——	——234

46. *p*-Toluidinazo-*α*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

mm	0·261 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·261 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	341—297	1·0	414—383
0·8	349—293	0·8	432—373
0·6	362—248	0·6	446—322
0·4	449—240	0·4	461—233
0·2	—572 474—230	0·2	480—223
0·1	—557 498—221	0·1	498—209

47. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

mm	0·261 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·261 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	401—353	1·0	—531 383—333
0·8	410—350	0·8	—526 398—330
0·6	433—347	0·6	—521 406—328
0·4	500—345	0·4	—516 418—323
0·2	531—342 307—242	0·2	—500 446—317 283—255
0·1	572——**323**——215	0·1	——**473**————**305**——240

48. *p*-Toluidinazo-*β*-2-naphtol-6-sulfosäure, $C_{17}H_{13}N_2SO_4Na$.

mm	0·364 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·364 g in 100 ccm H_2O
1·0	—572	1·0	390—335
0·8	—571 360—338	0·8	—581 418—329 310—277
0·6	—569 373—295	0·6	—559 444——**316**——272
0·4	—567 420—271	0·4	—541 460————249
0·2	—562 446—233	0·2	——**498**————220
0·1	—555 463—223	0·1	————207

49. *p*-Toluidinazo-*β*-2-naphtol-3·6-disulfosäure, $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

mm	0·466 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·466 g in 100 ccm H_2O
1·0	—569 387—313	1·0	—579 373—355
0·8	—568 406—289	0·8	—573 398—333 310—298
0·6	—567 438—273	0·6	—567 433——**322**——273
0·4	—565 449—267	0·4	—552 452————265
0·2	—559 470—234	0·2	—531 473————232
0·1	—550 487—216	0·1	——**500**————213

50. *p*-Toluidinazo-*β*-2-naphtol-6·8-disulfosäure, $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

mm	0·466 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·466 g in 100 ccm H_2O
1·0	—562	1·0	—555
0·8	—559 385—285	0·8	—551 376—362
0·6	—557 410—281	0·6	—546 402—337 302—274
0·4	—552 427—273	0·4	—539 435——**323**——261
0·2	—546 446—231	0·2	—531 457————233
0·1	—536 470—219	0·1	——**497**————215

51. *p*-Toluidinazoresorcin, $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

mm	0·228 g in 100 ccm H_2SO_4	
1·0	—536	352—262
0·8	—534	361—243
0·6	—530	381—233
0·4	—524	400—230
0·2	—516	418—217
0·1	—494	443—205

mm	0·228 g in 100 ccm C_2H_6O	
1·0	—498	327—269
0·8	—492	335—259
0·6	—489	343—231
0·4	—474	361—222
0·2	——427——217	
0·1	——————205	

52. Anilin, C_6H_7N.

mm	0·093 g in 20 ccm C_2H_6O	
1·0	—305	262—258
0·8	—303	266—257
0·6	—299	272—255
0·4	—292	278—254
0·2	——285——250	
0·1	——————243	

53. Dimethylanilin, $C_8H_{11}N$.

mm	0·121 g in 20 ccm C_2H_6O	
1·0	—318	
0·8	—316	
0·6	—314	
0·4	—312	285—271
0·2	——298——269	
0·1	——————264	

54. *o*-Toluidin, C_7H_9N.

mm	0·107 g in 20 ccm C_2H_6O	
1·0	—306	262—258
0·8	—303	265—255
0·6	—298	268—253
0·4	—295	277—251
0·2	——285——247	
0·1	——————240	

55. *p*-Toluidin, C_7H_9N.

mm	0·107 g in 20 ccm C_2H_6O	
1·0	—311	270—261
0·8	—308	274—259
0·6	—304	278—257
0·4	—296	283—255
0·2	——291——251	
0·1	——————245	

56. Xylidin, $C_8H_{11}N$.

mm	0·121 g in 20 ccm C_2H_6O	
1·0	—308	265—259
0·8	—306	269—257
0·6	—302	274—255
0·4	—298	278—252
0·2	——287——248	
0·1	——————241	

57. Cumidin, $C_9H_{13}N$.

mm	0·135 g in 20 ccm C_9H_6O	
1·0	—310	265—258
0·8	—307	269—257
0·6	—304	274—254
0·4	—298	278—250
0·2	——288——247	
0·1	——————240	

58. α-Naphtol, $C_{10}H_8O$.

mm	0·144 g in 50 ccm C_2H_6O	
1·0	—328	262—245
0·8	—326	265—244
0·6	—325	269—243
0·4	—320	277—242
0·2	——297——239	
0·1	——————236	

59. β-Naphtol, $C_{10}H_8O$.

mm	0·144 g in 50 ccm C_2H_6O		
1·0	—339	309—290	
0·8	—336	315—289	250—247
0·6	—332	319—288	260—243
0·4	——326——274——241		
0·2	————————236		
0·1	————————230		

60. α-Naphtylamin, $C_{10}H_9N$.

mm	0·143 g in 150 ccm C_2H_6O
1·0	—351 277—258
0·8	—348 280—257
0·6	—344 287—256
0·4	—340 294—255
0·2	——**317**——251
0·1	——————245

61. β-Naphtylamin, $C_{10}H_9N$.

mm	0·143 g in 50 ccm C_2H_6O
1·0	—360 326—301
0·8	—359 378—300
0·6	—352 334—299
0·4	——**343**——296 267—254
0·2	——————**281**——252
0·1	————————248

62. β-Naphtoldisulfosäure 2·3·6, $C_{10}H_6S_2O_7Na_2$.

mm	0·348 g in 50 ccm H_2O
1·0	—344 325—302
0·8	—340 328—299
0·6	——**332**——297 258—253
0·4	——————**278**——251
0·2	————————248
0·1	————————245

63. β-Naphtoldisulfosäure 2·6·8, $C_{10}H_6S_2O_7Na_2$.

mm	0·348 g in 50 ccm H_2O
1·0	—346
0·8	—343 265—255
0·6	—341 325—311 273—253
0·4	——**335**——301 278—251
0·2	——————**290**——250
0·1	————————246

Leider war es bei der grossen Anzahl der untersuchten Körper nicht möglich, sämtliche photographische Absorptionsaufnahmen direkt zum Abdruck zu bringen. Als Ersatz wurden deshalb von jeder Platte zwei Streifen, die die Durchlässigkeit verschieden dicker Schichten bei konstanter Konzentration zeigen, mittels einer einfachen Vergrösserungsvorrichtung untereinander auf eine grössere Platte aufgenommen. Zur Orientierung dient eine auf Grund der Wellenlängen der Linien der als Vergleichsspektrum benutzten Ederschen Legierung gezeichnete Wellenlängenskala (Tafel I und II).

Ferner wurden die in den Tabellen enthaltenen Resultate graphisch dargestellt, indem die Schichtdicken als Ordinaten und die Wellenlängen als Abszissen aufgetragen wurden. Die so erhaltenen Grenzkurven des absorbierten und durchgelassenen Lichtes lassen den Absorptionsverlauf in anschaulicher Weise erkennen (Tafel III—V).

Man sieht, dass fast sämtliche untersuchte Körper im Ultraviolett Absorptionsbanden besitzen, wenn auch im allgemeinen bei den Farbstoffen die Intensität und Breite dieser Banden geringer ist als im sichtbaren Spektrum. Ferner zeigen sich auch im Ultraviolett charakteristische Unterschiede zwischen der Absorption der einzelnen Farbstoffgruppen, während innerhalb dieser Gruppen der ganze Absorptionscharakter durchweg erhalten bleibt, und die Konstitutionsdifferenzen sich nur durch mehr oder minder grosse Verschiebung der Absorptionsbanden geltend machen.

Die Diamidoderivate des Triphenylmethans zeigen drei ausgeprägte Absorptionsstreifen, deren Maxima im Orange, im Violett und im Ultraviolett zwischen $\lambda = 305\,\mu\mu$ und $\lambda = 315\,\mu\mu$ liegen. Durch Einführung der dritten Amidogruppe wird das ganze Absorptionsspektrum in das Ultraviolett verschoben, zugleich verschwindet der Streif im Violett. Dafür tritt bei den meisten roten und violetten Farbstoffen dieser Gruppe im Gelbgrün Zweistreifung auf, und im Ultraviolett erscheint zwischen $\lambda = 250\,\mu\mu$ und $\lambda = 240\,\mu\mu$ ein Nebenstreif von geringerer Breite. Die Phtaleïne besitzen im Ultraviolett zwei wenig intensive Streifen, von denen in einigen Fällen der eine fast oder ganz verschwindet. Die Rosolsäure, ein Trioxyderivat des Triphenylmethans, absorbiert verhältnismässig wenig ultraviolette Strahlen. Ein Milligrammmolekül gelöst in 100 ccm Alkohol lässt bei einer Schichtdicke von 1 mm ausser Rot und Gelb das Violett und Ultraviolett bis beiläufig $\lambda = 285\,\mu\mu$ durch. Es wird also ähnlich dem von Wood untersuchten Nitrosodimethylanilin in Kombination mit einem stark gefärbten Kobaltglase ein Lichtfilter darstellen, das, für sichtbare Strahlen fast undurchlässig, eine grosse Transparenz im Ultraviolett besitzt. Bei einer alkoholischen Lösung der Rosolsäure ist dieser Transparenzbereich etwas kleiner. Während die meisten Azofarbstoffe das Ultraviolett verhältnismässig stark absorbieren, erstreckt sich bei den mit Resorcin kombinierten Farbstoffen der Transparenzbereich noch weiter in das Ultraviolett als bei der Rosolsäure. Ein Milligrammmolekül Anilinazoresorcin gelöst in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure liess in 1 mm dicker Schicht die ultravioletten Strahlen durch von $\lambda = 347\,\mu\mu$ bis $\lambda = 251\,\mu\mu$, von den sichtbaren nur die roten und gelben. Die entsprechenden Alkohol- und Wasserlösungen sind etwas weniger ultraviolettdurchlässig.

Die vom Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin abgeleiteten Farbstoffe mit sonst gleichen Komponenten zeigen nur sehr geringe Unterschiede im ultravioletten Absorptionsspektrum, da die Einführung neuer Methylgruppen in den Anilinrest nur einen geringen Einfluss auf die Verschiebung der Absorptionsbanden ausübt. Auch ist dieser Einfluss in vielen Fällen überhaupt nicht zu konstatieren, da viele Azofarbstoffe nur sehr wenig intensive oder überhaupt keine Absorptionsbanden besitzen. Es ist deshalb in folgendem zusammenfassend der Rest des Anilins, des *o*-Toluidins und des *p*-Toluidins mit *R* bezeichnet.

Die Substitutionen im Naphtalinrest dagegen lassen einen weit grössern Einfluss auf die Änderung des Absorptionsverlaufes im Ultraviolett erkennen, und zwar spielt hier besonders die Stellung der einzelnen Gruppen eine Rolle. Charakteristische Beispiele dafür sind die

Absorptionsspektren der isomeren Farbstoffe *R*-azo-α-naphtol und *R*-azo-β-naphtol, ebenso *R*-azo-α-naphtylamin und *R*-azo-β-naphtylamin. Die Azofarbstoffe wurden zunächst in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, da diese ein einheitliches Lösungsmittel für alle Farbstoffe dieser Gruppe darstellt, und die Resultate der Arbeiten von Vogel und Grebe sich auch auf Schwefelsäurelösungen beziehen. Wie schon erwähnt, wurden dann später auch die Alkohol- und Wasserlösungen der betreffenden Farbstoffe untersucht, da einmal hier die Absorptionsbanden im Ultraviolett deutlicher hervortraten, dann aber auch, um festzustellen, ob bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel die Farbstoffe noch in einfachen Lösungen vorlägen. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption kann zunächst rein physikalischer Natur sein, es werden dann, sofern das Kundtsche Gesetz gültig ist, bei Erhaltung des Absorptionscharakters die Banden bei den stärker brechenden Lösungsmitteln nach Rot verschoben. Es kann aber auch durch das Lösungsmittel die molekulare Konstitution des gelösten Körpers chemisch geändert werden, was sich jedenfalls in einer Änderung des ganzen Charakters der Absorption geltend machen wird. Ein Vergleich der Schwefelsäure- mit den Alkohol- und Wasserlösungen lässt nun folgendes erkennen. Während die sulfosauren Azofarbstoffe in beiden Lösungsmitteln einen ganz ähnlichen Absorptionsverlauf zeigen, ändert sich bei den andern Azofarbstoffen der Charakter der Absorption sehr stark mit dem Lösungsmittel, man muss also annehmen, dass hier unter dem Einfluss der konzentrierten Schwefelsäure molekulare Umlagerungen im Farbstoffmolekül stattfinden. Wahrscheinlich macht sich hier der basische Charakter der Azogruppe der konzentrierten Schwefelsäure gegenüber geltend, sofern dieses nicht durch die Anwesenheit von Sulfogruppen im Farbstoffmolekül verhindert wird. Hieraus geht hervor, dass z. B. die Resultate von Grebe, der anscheinend in allen Fällen einfache Lösungen voraussetzte, nur so weit ohne weiteres richtig sind, als sie sich auf die Schwefelsäurelösungen von sulfosauren Azofarbstoffen beziehen.

Erwähnt wurden schon die Untersuchungen von Magini über die Beziehung zwischen doppelter chemischer Bindung organischer Körper und ihre Transparenz für ultraviolettes Licht. Er verglich Körper ähnlicher Konstitution miteinander, von denen die einen doppelt gebundene Kohlenstoffatome besassen, während bei den andern nur einfache Bindungen bestanden. Es liegt nun die Annahme nahe, dass die Absorption im Ultraviolett auch mit der Anzahl der doppelten Bindungen wächst. Danach müssten also die einfachen Benzolderivate grössere

Transparenz zeigen als die Derivate des Naphtalins, und diese wiederum im Ultraviolett geringer absorbieren, als die Azofarbstoffe, bei denen wahrscheinlich auch durch die doppelte Bindung der chromophoren Gruppe —*N*=*N*— die Absorption verstärkt wird. Die Richtigkeit dieser Annahme hat sich in vorliegender Arbeit durchaus bestätigt. Die Azofarbstoffe zeigten bei einer molekularen Konzentration 1:100 fast alle kräftige Absorption im Ultraviolett; am geringsten ist diese beim *R*-azo-resorcin, welches auch die wenigsten doppelten Bindungen besitzt. Die farblosen Komponenten der Azofarbstoffe liessen bei gleicher molekularer Konzentration und den gleichen Schichtdicken nur eine ganz schwache Absorption erkennen. Diese zeigte sich erst deutlich bei den Naphtolen, Naphtylaminen und ihren Sulfosäuren bei einer molekularen Konzentration 1:50, beim Anilin und seinen Homologen bei einer molekularen Konzentration 1:20.

Die aus den Triphenylmethanfarbstoffen durch Wasserstoffaddition erhaltenen farblosen Farbbasen sind alle unsichtbar gefärbte Körper mit kräftigen Absorptionsbanden im Ultraviolett. Setzt man dieselben dem Lichte aus, so werden sie wieder zu den Farbstoffen oxydiert. Nun ist erwiesen, dass auf einen Körper nur diejenigen Lichtstrahlen chemisch wirken, die von demselben absorbiert werden. Es werden mithin diese Farbbasen jedenfalls unter dem Einfluss der ultravioletten Strahlen in Farbstoffe übergeführt. Werden diese nun weiter dem Lichte ausgesetzt, so verschwindet die Farbe wieder mehr oder weniger schnell, und zwar, nach Untersuchungen von Gros[1]) nicht, wie man bisher vielfach annahm, infolge von Reduktion, sondern infolge weiterer Oxydation. Die Farbstoffe zeigen im Ultraviolett die Absorption ihrer Farbbasen im verstärkten Masse. Man muss also annehmen und könnte durch Belichtung unter geeigneten Lichtfiltern auch nachweisen, dass das Bleichen der Farbstoffe jedenfalls von der Absorption ultravioletter Strahlen abhängig ist.

Es ist jedoch im allgemeinen nicht möglich, aus der Grösse dieser Absorption einen Schluss auf die Lichtechtheit eines Farbstoffs zu ziehen. Ebenso wie zwischen Absorption und Zusammensetzung eines Farbstoffs Gesetzmässigkeiten bestehen, hängt, wie E. Vogel[2]) am Fluoresceïn und dessen substituierten Derivaten gezeigt hat, die Lichtechtheit ab von der molekularen Konstitution. Die von den Farbwerken herausgegebenen Lichtechtheitstabellen sind nicht ohne weiteres zu Ver-

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 157 (1901).

[2]) Wied. Ann. **43**, 449 (1891).

gleichen zu gebrauchen, da die angegebenen Werte sich auf die Lichtechtheit der gefärbten Zeuge beziehen, und die Farbstoffe nach dem Färbeprozess besonders bei der Anwendung von Beizen jedenfalls nicht mehr in der ursprünglichen Form vorliegen. Es wurde deshalb gewöhnliches Filtrierpapier mit den Farbstofflösungen gefärbt und nach dem Trocknen der eine Teil dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, der andere im Dunkeln aufbewahrt. Bei täglichem Vergleich zeigte sich nun, dass durchaus nicht immer die Farbstoffe am schnellsten verblichen, die die stärkste Absorption im Ultraviolett besassen.

Am deutlichsten trat dieses bei den Azofarbstoffen hervor. Während *R*-azo-*α*-naphtol und *R*-azo-*α*-naphtylamin schon nach viertägiger Belichtung durch die Sonne stark gebleicht waren, zeigte *R*-azo-*β*-naphtol nach dieser Zeit nur eine mässige Farbenänderung, trotzdem bei diesem die Absorption im Ultraviolett grösser ist, als bei den zuerst angeführten Farbstoffen. Nach zehntägiger Belichtung war auch *R*-azo-*β*-naphtol stark verblichen und *R*-azo-*β*-2·naphtol-6.sulfosäure und *R*-azo-*β*-2-naphtol-3.6.disulfosäure mässig verändert, während *R*-azo-2-naphtol-6·8-disulfosäure nach fünfzehntägiger Belichtung noch keine Farbenänderung erkennen liess. Dabei besitzen die drei sulfosauren Farbstoffe eine sehr ähnliche Absorption im Ultraviolett. Es ist hier also die Lichtechtheit jedenfalls abhängig vom Vorhandensein und der Stellung der Sulfogruppen.

Unter den Triphenylmethanfarbstoffen ist bei den Phtaleïnen die Absorption ultravioletter Strahlen am grössten. Sie bleichen auch in der Tat an der Sonne am schnellsten. Aus den Untersuchungen Vogels über die Lichtechtheit der Eosinfarbstoffe ergab sich folgende Reihenfolge, den lichtechtesten Farbstoff vorangestellt:

Fluoresceïn, Eosin, Phloxin, Phloxin *P*, Rose bengale, Erythrosin. Beim Fluoresceïn ist auch die Absorption am kleinsten; bei den andern war jedoch ein Unterschied schwer festzustellen.

Von allen untersuchten Farbstoffen besitzt Viktoriablau *B* die grösste, Rosolsäure die kleinste Absorption im Ultraviolett. Während nun Viktoriablau *B* auch am schnellsten verblich, war die Rosolsäure bei weitem nicht so lichtecht, wie ihre geringe Absorption im brechbarsten Teile des Spektrums erwarten liess.

Die Resultate dieser Arbeit seien nun noch einmal kurz zusammengefasst:

1. Die organischen Farbstoffe besitzen auch im Ultraviolett Absorptionsbanden, deren Zahl und Charakter innerhalb der einzelnen Farbstoffgruppen erhalten bleibt. Es ist also in vielen Fällen möglich,

an der Hand photographischer Absorptionsaufnahmen die Gruppe eines Farbstoffs zu bestimmen.

2. Die untersuchten farblosen Basen und Komponenten der Farbstoffe sind alle unsichtbar gefärbte Körper mit intensiven Absorptionsbanden im Ultraviolett.

3. Der Absorptionscharakter vieler Azofarbstoffe bleibt beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure nicht erhalten; man muss also annehmen, dass im Farbstoffmolekül chemische Umlagerungen stattfinden.

4. Die Transparenz organischer Körper für ultraviolette Strahlen ist abhängig von dem Bestehen und der Anzahl der doppelten chemischen Bindungen innerhalb des Moleküls.

5. Die Lichtechtheit organischer Farbstoffe ist jedenfalls abhängig von der Absorption ultravioletter Strahlen, jedoch kann die Grösse dieser Absorption nur bei Farbstoffen ähnlicher molekularer Konstitution als Massstab der Lichtechtheit dienen.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. Winkelmann und Herrn Professor Dr. Straubel für die Anregung zu dieser Arbeit herzlichst zu danken. Auch Herrn Professor Dr. Vongerichten bin ich zu Dank verpflichtet für das fördernde Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegengebracht hat.

Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System.
Anthracen und Dianthracen. I.

Von

Robert Luther und **Fritz Weigert** [1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

Im Jahre 1866 beobachtete J. Fritzsche[2]), dass Anthracen in Benzollösung im Sonnenlicht in ein schwer lösliches Produkt übergeht, welches dieselbe Elementarzusammensetzung hatte, und dem er den Namen Paranthracen beilegte. Beim Schmelzpunkt, der höher als der des Anthracens lag, ging das Paranthracen wieder in das Ausgangsmaterial über. Eine Reihe anderer Forscher[3]) beschäftigte sich später mit dieser Umsetzung, deren Untersuchungsergebnisse in einer grössern Arbeit von Orndorff und Cameron[4]) zusammengestellt sind. Letztere studieren die Eigenschaften des Paranthracens genau, seine Darstellung und den Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung im Licht, die Kristallform, Löslichkeiten, bestimmen das Molekulargewicht nach der Siedemethode in Phenetol, Anisol und Pyridin und finden für dasselbe den Mittelwert: M. G. = 357. Das Paranthracen entsteht demnach aus dem Anthracen nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{14}H_{10} = C_{28}H_{20}.$$

---

[1]) Zum Teil von Herrn Prof. J. H. van't Hoff der Königl. Preussischen Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 5. Mai 1904 vorgelegt. (Sitzungsberichte **1904**, 828.)

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **101**, 337 (1866); **106**, 274 (1869).

[3]) Graebe und Liebermann, Lieb. Ann. Suppl. **7**, 264 (1870). — E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie **9**, 247 (1874). — K. Elbs, Journ. f. prakt. Chemie **44**, 467 (1891). — Linebarger, Amer. Chem. Journ. **14**, 597 (1892).

[4]) Amer. Chem. Journ. **17**, 658 (1893). — Über ähnliche Umwandlungen analog konstituierter Körper vergleiche in derselben Arbeit: Akridin; ausserdem W. R. Orndorff und C. L. Bliss, Amer. Chem. Journ. **18**, 453 (1896): Anthranol. — W. R. Orndorff und H. A. Megraw, Amer. Chem. Journ. **22**, 152 (1899): β-Methylanthracen.

Orndorff und Cameron schlagen deshalb den Namen Dianthracen vor.

Die Rückbildung von Anthracen wird nicht nur beim Schmelzpunkt des Dianthracens bei 240°, sondern auch „teilweise" in hochsiedenden Lösungsmitteln bis zu 182° herab (Anilin) beobachtet.

Über die Wirkung des Lichts werden folgende Vermutungen aufgestellt: „Diese eigentümliche Umwandlung scheint mit der Absorption des Lichts und der Fluoreszenz der Anthracenlösungen verknüpft zu sein. Die strahlende Energie wird vielleicht in den Anthracenlösungen teilweise in chemische Energie umgesetzt, die das Anthrazen in Paranthracen umwandelt, dessen Unlöslichkeit die Reaktion vollständig macht".

Die Tatsache, dass Dianthracen schon beim Schmelzen wieder vollständig in Anthracen verwandelt wird, liess uns vermuten, dass in dieser Reaktion ein Fall einer umkehrbaren photochemischen Reaktion vorliegt, eine Möglichkeit, die bisher von keinem Forscher diskutiert worden ist. Unter einer umkehrbaren photochemischen Reaktion soll eine solche verstanden werden, bei welcher der im Licht entstandene Zustand nach der Verdunklung ohne Rest wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt.

Da bis jetzt nur eine sehr beschränkte Anzahl umkehrbarer photochemischer Reaktionen mit Sicherheit untersucht worden ist[1]), solche im chemisch homogenen System aber überhaupt noch nicht[2]), so erschien es von Interesse, die Anthracenverwandlung von diesem Gesichtspunkt aus zu untersuchen[3]).

---

[1]) Luggin, Diese Zeitschr. **14**, 385 (1894); **23**, 577 (1897). — Marckwald, Diese Zeitschr. **30**, 140 (1893). — H. Biltz, Diese Zeitschr. **30**, 527 (1899). — R. Luther, Diese Zeitschr. **30**, 628 (1899). — Schaum, Ges. Bef. Naturw. Marburg, 1901, 131. — E. Baur, Diese Zeitschr. **45**, 613 (1903). — Ferner die rein theoretischen Betrachtungen von Elder, Nernst, M. Wildermann.

[2]) Bei den von Liesegang (Archiv f. wissenschaftl. Photographie 1900—1901, 111) erwähnten Fällen der „umkehrbaren photochemischen" Reaktionen ist die Umkehrbarkeit nur partiell. Die Erscheinung ist stöchiometrisch mit einem nicht umkehrbaren Vorgang verknüpft, derart, dass nach dem Verdunkeln des belichteten Systems sich nicht wieder der ursprüngliche Zustand herstellt, sondern einer von grösserer Entropie. In einem geschlossenen Gefäss lässt sich daher die Umkehrbarkeit nicht beliebig häufig zeigen. — Dasselbe gilt wahrscheinlich für die von Grove, Becquerel, Hankel, Minchin, Gouy und Rigollot, Maréchal, G. C. Schmidt, Bose und Kochan, M. Wildermann und andern untersuchten „photoelektrischen" Erscheinungen, sowie für die von Arrhenius, Rosenthal, Cuningham, Regner, Nichols und Meritt untersuchten Leitfähigkeitsänderungen im Licht. Dagegen scheinen die der Phosphoreszenz zugrunde liegenden Änderungen umkehrbar zu sein.

[3]) Nach Publikation unserer ersten Mitteilung über den Gegenstand vorliegender Untersuchung erschien eine Arbeit von E. Regener (Berl. Akad. Berichte 1904,

Qualitative Untersuchung.

Nach Vorversuchen gelang es, beim Licht einer elektrischen Bogenlampe[1]) in einem Gefäss aus Quarzglas in siedendem Phenetol bei 170° Anthracen reichlich in Dianthrazen überzuführen. Im Dunkeln ging anderseits eine Suspension von Dianthracen in siedendem Phenetol in 17 Stunden unter Verwandlung in Anthracen vollständig in Lösung. Die beiden Stoffe wurden durch ihre Eigenschaften: Schmelzpunkt, Löslichkeit und ihre Fluoreszenz (Dianthracen fluoresziert nicht) identifiziert.

Die Reaktion ist also umkehrbar, und zwar wird durch Bestrahlung die Dianthracenbildung, im Dunkeln die Anthracenbildung begünstigt.

$$2\,C_{14}H_{10} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} C_{28}H_{20}.$$

Dieselben Resultate wurden in Anisol bei 154° und in Xylol bei 140° erhalten.

Da in Phenetol und Anisol die Löslichkeit des Dianthracens relativ gross ist, so war Aussicht vorhanden, die umkehrbare photochemische Reaktion in homogener verdünnter Lösung zu studieren.

Bevor zur Beschreibung der quantitativen Ergebnisse übergegangen wird, sollen einige Beobachtungen mehr qualitativer Natur kurz erwähnt werden.

Im bestrahlten Zustande vergrössert sich die Reaktionsfähigkeit des Anthracens gegenüber andern Stoffen ausserordentlich stark[2]). Der Sauerstoff der Luft verharzt die Anthracenlösungen im Licht unter Gelbfärbung. Die Darstellung eines reinen Dianthracens gelang daher am besten, wenn nur die siedende Anthracenlösung bestrahlt wurde, und alle Berührungsflächen mit Luft durch Abblendung im Dunkeln gehalten werden. Speziell aus siedendem Xylol scheidet sich das Polymere unter diesen Umständen direkt rein in weissen hexagonalen Blättchen ab; der Schmelzpunkt kann natürlich nicht scharf gefunden werden, da er von der Geschwindigkeit der Erhitzung abhängt. Bei schnellem Erwärmen liegt er zwischen 270 und 280°[3]).

1228) über das Gleichgewicht zwischen Ozon und Sauerstoff im ultravioletten Licht. Auf die Möglichkeit, dass die Ozonisierung ein photochemischer Vorgang ist, hat zuerst Nernst (Erste Jahresversammlung der deutschen Elektrochem. Gesellschaft 1894, S. 38) hingewiesen.

[1]) Im Widerspruch zu den Angaben von Orndorff und Cameron enthält der Kohlebogen viel chemisch wirksame Strahlen.

[2]) Linebarger (loc. cit) erwähnt bei dem Studium des Einflusses des Lösungsmittels auf die Dianthracenbildung eine Schwarzfärbung in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äthylenbromid.

[3]) Orndorff und Cameron (loc. cit.) geben den Schmelzpunkt 240—242° an.

Das analysierte Produkt wurde nicht umkristallisiert, es wurde zu vollkommener Befreiung von Lösungsmittel und Anthracen 14 Stunden im Trockenschrank bei 110° belassen.

0·1509 g Substanz: 0·5219 g CO_2; 0·0787 g H_2O. $C_{28}H_{20}$:

gef. C = 94·33 H = 5·80

ber. C = 94·65 H = 5·63

Im Lichte ist die Dianthracenbildung nicht auf den gelösten Zustand beschränkt: die Oberfläche von Anthracenblättchen trübt sich bei Bestrahlung unter Dianthracenabscheidung, ferner konnte die Umwandlung auch im Dampfraum beobachtet werden.

Bevor zur quantitativen Untersuchung der Reaktion geschritten wurde, musste dieselbe darauf geprüft werden, ob sie glatt, ohne Neben- und Folgereaktionen verläuft. Schon die direkte Bildung eines reinen Dianthracens bei der Bestrahlung liess diese Tatsache wahrscheinlich erscheinen, zum schärfern Beweis wurden folgende Versuche angestellt: 0·4785 g Dianthracen wurden in 40 g Phenetol gelöst. Nach 30 stündigem Sieden im Dunkeln konnte kein Dianthracen mehr in der Lösung nachgewiesen werden. Die Umwandlung des Dianthracens in Anthracen war also beim Siedepunkt des Phenetols (170°) praktisch vollständig. Bei höherer Temperatur ist die Geschwindigkeit der Reaktion eine grössere. Es wurden deshalb 0·1143 g reinstes Dianthracen in einem Rohr aus dünnem Glas geschmolzen. Das hierbei gebildete Anthracen wurde in 20 ccm Xylol gelöst und das zugeschmolzene Rohr möglichst hellem Tageslicht ausgesetzt. Nur die Lösung selbst wurde bestrahlt, der Luftraum wurde im Dunkeln gehalten. Nach acht Tagen zeigte die Lösung nur noch eine sehr geringe Fluoreszenz; es hatten sich 0·1135 g schwerlösliches Dianthracen abgeschieden. Die Rückverwandlung des Anthracens in Dianthracens war also bei gewöhnlicher Temperatur mit 99·3 % praktisch vollständig.

Versuchsanordnung für die quantitative Untersuchung.

Um die quantitativen Beziehungen zwischen Anthracen und Dianthracen im Licht zu studieren, sollte untersucht werden, wie sich die Zusammensetzung von verdünnten Lösungen bei der Bestrahlung ändert.

Da gelöstes Dianthracen und Anthracen ihre Eigenschaften besonders bei niedern Temperaturen nur sehr langsam ändern, sind rein chemische Analysenmethoden anwendbar[1]). Als Lösungsmittel wurden Phenetol und Anisol benutzt.

---

[1]) Als andere quantitative Untersuchungsmethoden könnten die scheinbare Veränderung des Molekulargewichts in den Lösungen und ausserdem bei verdünnten Lösungen spektrophotometrische und bolometrische Methoden zur Verwendung kommen.

Als Bestrahlungsgefässe verwendeten wir zylinderförmige Gefässe aus weissem, dünnem Glas von 18 cm Länge und meistens 27 mm äusserm Durchmesser (Fig. 1). Dieselben waren mit eingeschliffenen oder angeschmolzenen Kühlern versehen und hatten eine durch eingeschliffenen Stöpsel verschliessbare Öffnung, durch die während des Versuchs Proben der Lösung mittels einer angewärmten Pipette entnommen werden

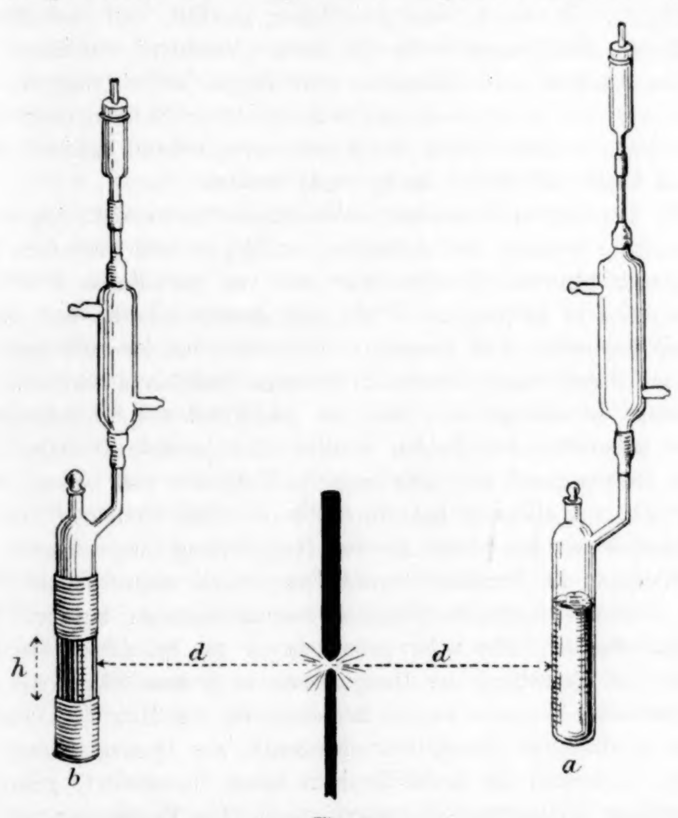


Fig. 1.

konnten. Der Gehalt an beiden Polymeren wurde nach vielen Versuchen auf die Weise bestimmt, dass zunächst bei niederer Temperatur (bis 100°) das Lösungsmittel im Vakuum verdampft wurde; dann wurde das feste Gemisch mit Holzgeist in eine gewogene flache Glasschale übergespült und im Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz belassen. Während das Anthracen fortsublimiert, bleibt Dianthracen quantitativ zurück. Durch Analyse künstlicher Gemenge überzeugten wir uns von der Brauchbarkeit der Methode.

Als Lichtquelle wurde nur künstliches Licht verwendet, und zwar für die orientierenden ersten Versuche eine Nebenschlussbogenlampe älterer Konstruktion mit feststehender Kathode. Die Stromstärke schwankte zwischen 6·2 und 6·4 Ampère und die Spannung zwischen 56 und 59 Volt. Die Bestrahlungsgefässe wurden derartig aufgestellt, dass die Mitte der Flüssigkeitssäule in einer Horizontalebene mit dem Bogen lag (Fig. 1). Es wurde diese Anordnung gewählt, weil nach den Versuchen von Hallwachs[1]) die für unsere Versuche wirksamen ultravioletten Strahlen ausschliesslich vom Bogen selbst ausgehen. Die Fluoreszenz der Anthracenlösung war in dieser Stellung der Gefässe am stärksten[2]). Dem Sinken des Bogens entsprechend mussten die Gefässe in kurzen Abständen nachgerückt werden.

Bei den spätern Versuchen wurde eine auf Stromstärke regulierende Differentialbogenlampe mit feststehendem Bogen und besonders langer Brenndauer benutzt. Dieselbe war uns von der Firma Körting & Matthiesen in Leipzig zur Verfügung gestellt worden und war für 10 Ampère und 42 Volt bestimmt. Da jedoch bei der niedrigen Spannung der Bogen wenig chemisch wirksame Strahlen aussandte, wurde die Lampe so einreguliert, dass sie im Mittel mit 8·8 Ampère und 53 Volt arbeitete. Als Kohlen wurden eine positive Dochtkohle von 18 mm Durchmesser und eine negative Vollkohle von 13 mm Durchmesser (A. von Gebr. Siemens & Co. in Charlottenburg) verwandt. Die Lampen waren direkt an die Hauptleitung angeschlossen; die Schwankungen in derselben wurden nur durch vorgeschaltete Widerstände gemildert; komplizierte Reguliervorrichtungen auf konstante Lichtintensität wurden nicht angewendet, da es uns bei diesen Versuchen zunächst auf Ermittlung der Hauptgesetze in grossen Zügen ankam.

Qualitative Versuche wurden mit einer uns von Hrn. W. C. Heraeus gütigst überlassenen Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas angestellt; obgleich Anthracen bei ihren Strahlen kaum fluoresziert, gelang die Umwandlung in Dianthracen äusserst rasch. Die Vermutung von Orndorff und Cameron, dass die Fluoreszenz mit der Umwandlung in Beziehung steht, scheint demnach nicht gesichert zu sein.

Die genaue Ermittlung der Strahlen, welche die Polymerisation des Anthracens bewirken und seine Fluoreszenz erregen, ist in Angriff genommen; bis jetzt wissen wir nur, dass die erstern den weniger brechbaren ultravioletten Strahlen angehören, welche nahe dem sicht-

[1]) Drud. Ann. **13,** 38 (1904).

[2]) In den Fluoreszenz erregenden Strahlen konnten die geringsten Spuren Anthracen neben Dianthracen erkannt werden.

baren Teil des Spektrums liegen, da sie noch von gewöhnlichem Glase durchgelassen werden.

Eine stets reproduzierbare, sehr starke konstante Lichtquelle, die für photochemische Untersuchungen eine wichtige Bedingung ist, besitzen wir noch nicht; da jedoch die Versuche sich über mehrere Stunden erstrecken, so erlauben die mittlern wirksamen Lichtstärken dennoch Vergleiche.

Die Art der Bestrahlung geschah auf zweierlei Weise. Die Lösung wurde in den Bestrahlungsgefässen mit einigen Platintetraedern durch eine Flamme zum ruhigen Sieden erhitzt und

1. frei den Strahlen ausgesetzt (siehe Fig. 1*a*), oder
2. durch Aluminiumblechrohre, welche über das Glasgefäss geschoben waren, so abgeblendet, dass nur eine bestimmte Höhe (h) des Flüssigkeitszylinders bestrahlt wurde (siehe Fig. 1*b*).

Erstere Anordnung bot aus weiter unten erörterten Gründen den Vorteil, dass die Geschwindigkeit der Reaktion durch Entnahme verschiedener Proben gemessen werden konnte, hatte aber den Nachteil, dass die bestrahlte Oberfläche durch die Bewegung der siedenden Flüssigkeit nicht konstant blieb, und dass sich die Lösung häufig gelb färbte, wodurch natürlich veränderte Absorptionsverhältnisse bedingt wurden[1]; bei der zweiten Anordnung blieben die Lösungen farblos, die Geschwindigkeit konnte jedoch nur auf dem Wege ermittelt werden, dass mit der Abnahme des Volumens der Lösung durch die Probeentnahme gleichzeitig die bestrahlte Oberfläche durch ein entsprechendes Verschieben der Aluminiumrohre verringert wurde.

Die Berechnung der Konzentration (Millimole pro Liter) geschah unter der Benutzung der von H. Schiff berechneten Dichten der Lösungsmittel bei ihren Siedepunkten

Phenetol: 0·82,
Anisol: 0·86.

Um nach der beschriebenen Siedemethode auch bei andern Temperaturen, als der Siedetemperatur, die Reaktion zu beobachten, wurde unter vermindertem Druck gearbeitet. (Fig. 2.) Die Siedegefässe S waren zu diesem Zweck mit einer Flasche V (ca. 10 Liter) verbunden, welche als Vakuumreservoir diente. Dieselbe stand mit der Wasserstrahl-

[1]) Dieser Übelstand konnte dadurch behoben werden, dass in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus beim Siedepunkt ein verschiebbarer Aluminiumring befestigt wurde, der nach Entnahme von Flüssigkeitsproben entsprechend nachgerückt wurde, so dass immer die ganze Vorderfläche des Flüssigkeitszylinders bestrahlt wurde, während der Dampfraum im Dunkeln blieb.

luftpumpe und einem Quecksilbermanometer *M* in Verbindung. Die einströmende Luft musste in einer als Druckregulator dienenden Mariotteschen Flasche *D* eine Quecksilbersäule von veränderlicher Länge durchstreichen[1]). Der Druck wurde aus der Differenz des jeweiligen Luftdrucks und der Manometerablesung ermittelt. Die Temperatur wurde nicht in den Siedegefässen selbst gemessen, da ein eingeschliffenes Thermometer in der Nähe der Bogenlampe nicht zuverlässig war, in den teilweise abgeblendeten Gefässen schlecht abgelesen werden konnte, die Probeentnahme erschwert und die Apparate unnötig kompliziert

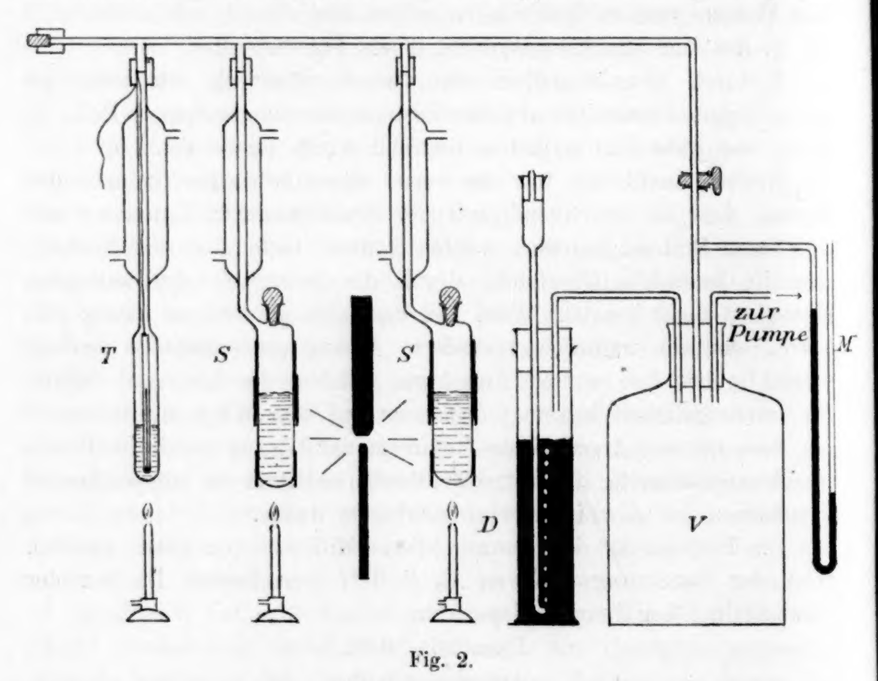


Fig. 2.

hätte. Es wurde deshalb an die Rohrleitung, die zu dem Vakuumreservoir führte, und zwar am weitesten von diesem entfernt, ein besonderes Kontrollgefäss *T* angeschlossen, in welches ein in $^1/_5{}^0$ geteiltes Thermometer an einem Platindraht eingehängt war. Undichtigkeiten in den Schliffen der Bestrahlungsgefässe machten sich daher sofort durch ein Ansteigen der Siedetemperatur in dem Thermometergefäss kenntlich. Die Temperatur des in demselben siedenden reinen Lösungsmittels wurde durch zeitweilige Veränderung der Quecksilberhöhe im Druckregulator, den Schwankungen des Luftdrucks entsprechend, konstant

[1]) Vergl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 312.

gehalten. Die Temperatur der siedenden Lösung in den Bestrahlungsgefässen wurde aus der direkt ermittelten Siedepunktserhöhung des Phenetols durch gelöstes Anthracen berechnet. Für die Konstante wurde zwischen 155 und 170° der Wert 50 ermittelt, während Orndorff und Cameron für 172° und Atmosphärendruck 49·3 fanden. Es entspricht dies einer Korrektion von + 0·006° für ein Millimol pro Liter. Von einer genauern, speziell automatischen Regulierung von Druck und Temperatur wurde aus den schon erwähnten Gründen Abstand genommen. Der Siedepunkt des reinen Phenetols wurde bei verschiedenen Drucken bestimmt[1]).

mm	Siedepunkt
745	170°
726·5	169
707·5	168
688·5	167
667·5	166
649	165
631	164
613	163
596·5	162
581	161
565·5	160

Versuche im Dunkeln.

Um die Reaktionsordnung der Umwandlung von Dianthracen in Anthracen zu bestimmen, wurden Lösungen von Dianthracen im Dunkeln zum Sieden erhitzt und die Abnahme der Konzentration des Polymeren (D) verfolgt.

Die Konstante k' wurde aus der Formel für monomolekulare Reaktionen berechnet und innerhalb enger Grenzen konstant gefunden.

$$k' = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{C_0}{C_\vartheta}.$$

k' bedeutet die Geschwindigkeitskonstante, C_0 und C_ϑ die Konzentrationen an Dianthracen in Millimol beim Beginn des Versuchs und nach ϑ Minuten.

[1]) Aus den Werten für p bei 167 und 160° berechnet sich die latente Verdampfungswärme des Phenetols $q = 4{\cdot}6 \log \frac{p_1}{p_2} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} = 10700$ kal. Die von Orndorff und Cameron*) ermittelte Konstante für die Siedepunktserhöhung ergibt $q = 9800$ kal.

*) Loc. cit.

Tabelle 1.

Lösungsmittel: Phenetol. Siedepunkt: 170°.

ϑ	C_ϑ	$k'.10^4$
0	16·8	—
140	9·5	41
240	6·1	42
425	3·3	38
1225	0·2	36
1650	0·0	—
		Mittel 39

Lösungsmittel: Phenetol. Siedepunkt (verm. Druck): 160°.

ϑ	C_ϑ	$k'.10^4$
0	12·41	—
61	11·33	14·3
130	10·12	15·4
300	7·95	14·7
362	7·75	13·0
425	7·40	12·1
		Mittel 13·9

Lösungsmittel: Phenetol. Siedepunkt (verm. Druck): 167°.

ϑ	C_ϑ	$k'.10^4$
0	14·20	—
128	9·73	29·3
171	8·70	28·4
228	7·36	28·7
373	4·88	28·5
438	4·15	28·0
488	3·45	28·9
		Mittel 28·6

Lösungsmittel: Anisol. Siedepunkt: 154°.

ϑ	C_ϑ	$k'.10^4$
0	16·38	—
865	9·35	6·4
1225	7·03	6·9
2345	3·26	6·9
3845	1·18	6·9
5310	0·55	6·4
		Mittel 6·7

Die Reaktion verläuft im Dunkeln praktisch vollständig im Sinne der Gleichung: $C_{28}H_{20} \rightarrow 2\,C_{14}H_{10}$.

Die Geschwindigkeitskonstante k' in Phenetol wächst mit der Temperatur nach der Formel: $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2{\cdot}8$.

Quantitative Versuche im Licht.

I. Gleichgewichte.

Im Lichte verändern sich die Konzentrationen von Anthracen und Dianthracen. Bei genügend langer Fortsetzung der Versuche werden zeitlich unveränderliche Zustände erreicht; diese von der Zeit unabhängigen, von andern Faktoren beeinflussbaren Zustände wollen wir kurz als „Gleichgewichtszustände“ bezeichnen. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass es sich hier um stationäre Zustände handelt, da sie nur durch dauernde Zufuhr von strahlender Energie erhalten werden können.

Diese „Gleichgewichtszustände“ werden von beiden Seiten identisch erreicht (es sei hier auf die Versuche 7 und 8; 38 und 39; 62 und 63; 88 und 97; 64 und 65; 66 und 67; 68 und 69; 70 und 71 der Tabellen 2—4 verwiesen); es geht hieraus hervor, dass es sich hier um wirkliche stationäre Zustände handelt und nicht um falsche Gleichgewichte.

Die Zeit, in welcher der Gleichgewichtszustand — von reinem Anthracen ausgehend — praktisch erreicht wird, ist, wie weiter unten näher erörtert werden wird, in erster Linie abhängig von der Temperatur der siedenden Flüssigkeit. Bei 170° (Phenetol unter Atmosphärendruck) geschah dieses in 12—14 Stunden. Wenn durch Vorversuche die Gleichgewichtskonzentrationen bekannt waren, so wurde von Anfang an ein ähnliches Gemisch von Anthracen und Dianthracen gelöst, so dass die Änderung der Konzentration (in den Tabellen: ΔC_D) bis zum Gleichgewicht nur gering war.

In den folgenden Tabellen 2—5 sind zunächst die sämtlichen Versuchsergebnisse zusammengestellt, deren Diskussion später erfolgt. Es bedeuten:

Kol. 1 die Nummer des Versuchs,

Kol. 2 die Dauer der Bestrahlung,

Kol. 3 die Entfernung d der vordern Wand des Bestrahlungsgefässes vom Lichtbogen in cm,

Kol. 4 das Gewicht der Lösung in g,

Kol. 5 die Höhe h des bestrahlten Flüssigkeitszylinders in cm,

Kol. 6 die Anthracenkonzentration, C_A, beim Gleichgewicht,

Kol. 7 die entsprechende Dianthracenkonzentration: C_D[1])

Kol. 8 die Vermehrung oder Verminderung, ΔC_D, der letztern vom Anfangswert aus.

} in Millimolen pro Liter

(Wenn die in dieser Kolumne angegebene Zahl mit der Spalte 7 übereinstimmt, so bedeutet dies, dass zu Beginn des Versuches noch nichts von dem Polymeren vorhanden war. Der umgekehrte Fall, die Umwandlung von reinem Dianthracen, ist besonders vermerkt.)

Kol. 9 den Radius des Flüssigkeitszylinders: r cm,

Kol. 10 den Wert einer Konstanten K, deren Bedeutung später erörtert wird,

Kol. 11 Bemerkungen zu den Versuchsbedingungen.

Bei der Bestrahlung eines ruhenden Flüssigkeitsvolumens wird die Wirkung des Lichts an der Vorderfläche eine stärkere sein als im Innern des Volumens. Die Konzentrationen werden daher beim Gleichgewichtszustand von Punkt zu Punkt variieren. In den von uns betrachteten durch Sieden stark gerührten Lösungen wird sich beim Gleichgewicht

[1]) Wir nahmen an, dass der Gleichgewichtszustand erreicht war, so dass die in Kolonne 6 und 7 enthaltenen Konzentrationen C_A und C_D diejenigen waren, welche sich nach der in der 2. Kolonne angegebenen Zeit eingestellt hatten.

Tabelle 2.

Lösungsmittel: Phenetol.

(Siedepunkt: 170°) Nebenschlussbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	r cm	K	Bemerkungen
3.	9³/₄	16	42·6	frei	56·7	4·17	— 4·37	1·24	2·1	
4.	9³/₄	16	41·6	„	117·2	4·84	— 3·38	1·24	2·4	
6.	10	32·5	40·5	„	29·5	1·09	+ 1·09	1·24	2·3	
7.	15	20	40·7	„	28·6	3·21	+ 3·21	1·24	2·5	
8.	16¹/₂	20	40·4	„	28·3	3·37	— 14·15	1·24	2·6	Zu Beginn reines D.
14a.	10	13·5	25·4	„	42·8	5·48	+ 5·48	1·24	1·9	Die Versuche wur- den gleichzeitig ausgeführt
14b.	10¹/₂	13·5	20·3	„	42·8	10·25	+ 10·25	0·85	2·5	
14c.	10¹/₂	13·5	15·2	„	47·8	11·1	+ 11·1	0·72	2·3	
19a.	10	13	25·4	zur Hälfte abgeblendet	39·8	3·16	+ 3·16	1·24	2·1	
19b.	10	18·4	25·4	frei	38·9	3·32	+ 3·32	1·24	2·2	
23.	9¹/₄	13	40·6	4·9	44·2	2·76	+ 2·76	1·24	1·9	
24.	10	13	25·4	4·9	45·8	4·07	+ 4·07	1·24	1·8	

Mittel: $K = 2{\cdot}2$

Tabelle 3.

Lösungsmittel: Phenetol.

(Siedepunkt: 170°.) Differenzialbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	r cm	K	Bemerkungen
30.	14	16	25·4	5	37·8	4·93	+ 4·93	1·24	3·2	
31.	22	16	25·6	5	80·3	5·11	+ 5·11	1·24	3·3	
34.	8	16	25·5	5	60·7	4·97	— 1·48	1·24	3·2	
36.	13¹/₂	13	25·4	5	40·8	7·27	+ 1·37	1·24	3·1	
37.	13¹/₂	13	25·3	5	27·1	7·12	— 1·81	1·24	3·0	
38.	14	16	25·2	5	29·5	4·24	+ 0·75	1·24	2·7	Nr. 38 m. eingesetzt. Platinblechschirm
39.	14	16	25·3	5	29·8	4·17	— 2·56	1·24	2·7	
42.	13³/₄	16	25·3	5	45·7	4·89	+ 0·12	1·24	3·1	
43.	13³/₄	16	15·2	5	43·9	6·31	+ 0·80	0·85	3·5	
44.	14	16	15·4	5	43·7	4·67	+ 0·36	0·72	3·1	
48.	13³/₄	13	25·5	5	40·2	7·10	— 0·25	1·24	3·0	
49.	14	13	38·4	5	40·5	5·02	+ 0·04	1·24	3·2	
50.	13¹/₂	16	25·3	5	39·0	4·98	+ 1·02	1·24	3·1	
51.	13¹/₄	16	25·3	2	39·0	1·99	+ 0·57	1·24	3·2	

Mittel: $K = 3{\cdot}1$

ein gewisser mittlerer Wert einstellen, auf den sich die ganzen folgenden Betrachtungen beziehen[1]).

Die Diskussion der Versuchsergebnisse wird am übersichtlichsten bei folgender Betrachtung:

[1]) Über den Einfluss der Rührung soll in einer spätern Mitteilung berichtet werden.

Tabelle 4.

Lösungsmittel: **Phenetol** (unter vermindertem Druck). Differenzialbogenlampe.
Kolumne 9 enthält die korrigierte Temperatur (vergl. S. 305).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	t^0	K	Bemerkungen
62.	$13^1/_2$	16	25·3	5	43·7	5·95	− 5·12	167·3	3·8	}
63.	$13^3/_4$	16	25·3	5	43·1	5·12	+ 1·22	167·3	3·2	}
78.	$9^1/_2$	16	25·4	5	39·6	4·94	+ 0·84	167·3	3·2	
81.	$7^1/_2$	16	25·3	5	40·7	5·38	+ 0·05	167·3	3·4	
85.	$12^1/_2$	16	20·3	frei	53·4	6·34	+ 6·34	167·4	3·1	
86.	9	16	20·5	„	52·6	7·10	+ 1·44	167·4	3·5	
99.	$12^1/_2$	16	20·5	„	49·0	7·62	+ 2·73	167·3	3·8	
89.	13	16	20·1	„	17·3	6·32	+ 0·34	167·1	3·1	Zu Beginn reines D.
88.	14	16	40·5	„	18·1	5·31	+ 5·31	167·1	2·6	Zu Beginn reines D.
97.	$13^1/_2$	16	40·4	„	17·7	5·48	− 8·84	167·1	2·7	Zu Beginn reines D.
96.	$13^1/_4$	16	20·3	„	18·8	5·51	− 1·00	167·1	2·7	Zu Beginn reines D.
93.	$13^1/_4$	13	20·3	„	20·5	8·12	− 1·08	167·2	2·7	Zu Beginn reines D.
								Mittel:	K = 3·2	
64.	12	16	25·4	5	36·6	8·04	− 1·97	164·3	5·0[1]	
65.	$12^1/_2$	16	25·4	5	39·9	7·4	+ 3·3	164·3		
66.	$11^3/_4$	16	25·3	5	38·2	9·6	− 2·4	162·3	5·7[1]	
67.	12	16	25·4	5	42·2	8·25	+ 2·45	162·3		
68.	$12^3/_4$	16	25·5	3	36·6	8·39	− 1·9	160·3	8·2[1]	
69.	$13^1/_4$	16	25·4	3	42·0	6·71	+ 2·6	160·3		
70.	$13^1/_2$	16	25·4	2	44·2	10·37	− 2·6	154·6	13·8[1]	
71.	$13^3/_4$	16	25·4	2	45·3	8·28	+ 0·5	154·6		

Tabelle 5.

Lösungsmittel: **Anisol**.
(Siedepunkt ca. 154°.) Differenzialbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	r	K	Bemerkungen
35.	14	32	25·5	5	58·9	7·90	+ 1·87	1·24	19	
41.	28	32	25·3	5	31·2	8·79	− 0·98	1·24	21	
45.	$13^3/_4$	32	20·7	4·1	52·4	8·95	+ 1·17	1·24	22	
46.	$13^1/_2$	16	25·5	2	43·6	11·65	− 1·70	1·24	18	}
47.	$13^1/_2$	32	25·2	2	40·9	3·19	− 0·05	1·24	19	}
								Mittel:	K = 20	

Wir wählen die Gleichgewichtskonzentration des Dianthracens C_D in Millimolen pro Liter als abhängige Variable, dagegen als unabhängige Variable:

A. diejenigen Faktoren, die sich auf die Bestrahlung beziehen.

[1. Die Art der Lampe L; 2. die Entfernung der Vorderfläche des Bestrahlungsgefässes vom Lichtbogen $= d$; 3. die bestrahlte Oberfläche;

[1]) Aus einem C_D berechnet, das unter Berücksichtigung von ΔC_D und der Zeit interpoliert worden war.

3a. der Radius der zylindrischen Flüssigkeitssäule; 4. die Länge der durchstrahlten Schicht $= l$.]

B. diejenigen Faktoren, die sich auf den Inhalt der Gefässe beziehen.

[1. Das Gewicht G der Lösung; 2. die Konzentration C_A des Anthracens in Millimol pro Liter; 3. die Art des Lösungsmittels; 4. die Temperatur (die sich gleichzeitig mit dem Druck ändert); 5. die Art der Rührung[1].]

Indem man nur einen Faktor variiert und alle andern möglichst konstant hält, kann man die Abhängigkeit von C_D von den einzelnen Faktoren ermitteln.

A. Betrachten wir zunächst die Einflüsse, die mit der Bestrahlung zusammenhängen.

1. C_D ist von der Art der Lichtquelle abhängig.

2. C_D ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung von der Lampe und direkt proportional der relativen Lichtstärke.

In Versuch 48 und 50 (Tabelle 3) ist $d = 13$ cm und 16 cm:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{169} : \frac{1}{256} = 1{\cdot}5 : 1$$

$$C_D = 7{\cdot}10 : 4{\cdot}98 = 1{\cdot}4 : 1.$$

In Versuch 93 und 96 (Tabelle 4) ist ebenfalls $d = 13$ cm und 16 cm.

$$C_D = 8{\cdot}12 : 5{\cdot}51 = 1{\cdot}5 : 1.$$

In Versuch 46 und 47 (Tabelle 5) ist $d = 16$ cm und 32 cm.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{256} : \frac{1}{1024} = 4 : 1$$

$$C_D = 11{\cdot}65 : 3{\cdot}19 = 3{\cdot}7 : 1.$$

3. C_D ist der bestrahlten Oberfläche proportional.

In Versuch 50 und 51 (Tabelle 3) ist die Oberfläche proportional der Höhe h des bestrahlten Teiles $= 5$ cm und 2 cm.

$$h = 5 : 2 = 2{\cdot}5 . 1$$

$$C_D = 4{\cdot}98 : 1{\cdot}99 = 2{\cdot}5 : 1.$$

3a. Die Veränderung des Radius der Flüssigkeitszylinder hat auf C_D die Wirkung wie eine entsprechende Veränderung der Oberfläche[2].

4. Schon von einer 1 mm dicken Schicht an ist C_D unabhängig von der durchstrahlten Schichtdicke. Zum Nachweis dieser Tatsache

---

[1]) Siehe die Anmerkg. 2 der vorhergehenden Seite.

[2]) Die Versuche Nr. 14a., b. und c., sowie 42, 43 und 44 sind nicht direkt vergleichbar, weil das Volumen nicht konstant gehalten wurde. Die Umrechnung ist jedoch, wie aus spätern Versuchen hervorgeht, einfach.

wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Im Innern eines Bestrahlungsgefässes (Versuch 38, Tabelle 3) wurde ein dünnes Platinblech derartig befestigt, dass ein Zwischenraum von 1 mm zwischen demselben und der vordern Gefässwand blieb. Unter und über dem Platinschirm kommunizierte die vordere dünne Schicht mit der Gesamtflüssigkeit. Durch starkes Sieden wurde eine vollständige Durchmischung erreicht. Das Innere des Volumens war völlig verdunkelt. Die Fig. 3 stellt den Querschnitt durch das Gefäss dar.

Ein gewöhnliches Bestrahlungsgefäss wurde zum Vergleich gleichzeitig exponiert (Versuch 39, Tabelle 3). Im ersten Gefäss war die durchstrahlte Schichtdicke = 1 mm, im zweiten gleich dem Durchmesser des Flüssigkeitszylinders: 24·8 mm. Die Konzentrationen des Dianthracens beim Gleichgewicht waren praktisch dieselben: 4·24 und 4·17. Bei den von uns bis jetzt untersuchten Anthracenkonzentrationen ist die Absorption des chemisch wirksamen Lichtes eine so starke, dass dieselbe schon in der vordersten Schicht vollständig ist, und das Innere des Volumens als dunkler Raum zu betrachten ist. Diese Tatsache ist für die theoretische Betrachtung des Falles von Wichtigkeit.

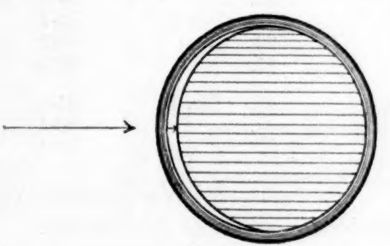


Fig. 3.

B. Betrachten wir in zweiter Linie den Einfluss des Gefässinhalts auf C_D.

1. C_D ist umgekehrt proportional dem Volumen oder Gewicht der Lösung.

In Versuch 23 und 24 (Tabelle 2) ist $g = 40{\cdot}6$ und $25{\cdot}4$ g.

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{40{\cdot}6} : \frac{1}{25{\cdot}4} = 0{\cdot}63 : 1,$$
$$C_D = 2{\cdot}76 : 4{\cdot}07 = 0{\cdot}68 : 1.$$

In Versuch 48 und 49 (Tabelle 3) ist $g = 38{\cdot}4$ und $25{\cdot}5$ g.

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{38{\cdot}4} : \frac{1}{25{\cdot}5} = 0{\cdot}69 : 1,$$
$$C_D = 5{\cdot}02 : 7{\cdot}10 = 0{\cdot}70 : 1.$$

Aus A, 3. und B, 1. ergibt sich, dass bei proportionaler Veränderung von Oberfläche und Volumen die Gleichgewichtskonzentration des Dianthracens ungeändert bleibt. Es lassen sich also aus „frei" bestrahlten zylindrischen Gefässen Proben ohne Einfluss auf die C_D entnehmen. Bei

den später zu besprechenden Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten im Licht wurde von dieser Tatsache Gebrauch gemacht.

2. C_D ist nahezu unabhängig von der beim Gleichgewicht vorhandenen Anthracenkonzentration.

Tabelle 6.

Nr.	C_A	C_D	Mittel
3. (Tab. 2)	57·7	4·17	4·5
4.	117·2	4·84	
39.	29·8	4·17	
30.	37·8	4·93	
42. (Tab. 3)	45·7	4·89	4·81
34.	60·7	4·97	
31.	80·3	5·11	
41. (Tab. 5)	31·2	8·79	
45.	52·4	8·95	8·55
35.	58·9	7·90	

3. C_D ist bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel (bei ihren Siedetemperaturen) verschieden.

In Versuch 51 (Tabelle 3) (Phenetol bei 170°) ist $C_D = 1{\cdot}99$; in Versuch 46 (Tabelle 5) Anisol bei 154°) ist $C_D = 11{\cdot}65$.

4. C_D ändert sich mit der Temperatur der Lösung, und zwar wächst es mit sinkender Temperatur.

In den Versuchen 63, 64 und 66 sind die Siedetemperaturen 167·3, 164·3 und 162·3°; die entsprechenden C_D sind 5·12, 8·04, 9·6.

5. Die Rührung scheint den Wert von C_D nur wenig zu beeinflussen. In allen betrachteten Fällen wurde jedoch die Lösung durch heftiges Sieden sehr stark und gleichmässig gerührt (siehe Teil II).

Wenn man diejenigen Faktoren, für welche noch keine zahlenmässigen Beziehungen zu C_D ermittelt wurden (Lichtquelle, Lösungsmittel, Temperatur und Rührung), konstant setzt, so lässt sich die Dianthracenkonzentration beim Gleichgewicht berechnen nach:

$$C_D = K \frac{\text{Lichtstärke . Oberfläche}^{1)}}{\text{Volumen}},$$

$$C_D = K \frac{2rhs^{2)}}{d^2 g} = K \frac{2}{d^2 r \pi},$$

(für abgeblendete Gefässe) (für freie Gefässe)

[1]) Die Oberfläche wurde der Projektion des Flüssigkeitszylinders gleichgesetzt: $2rh$, unter Vernachlässigung des gewölbten Gefässbodens.

[2]) s bedeutet das spezifische Gewicht des Lösungsmittels beim Siedepunkt. Die Bedeutung der andern Abkürzungen ist dieselbe wie früher.

$$K = \frac{C_D . d^2 . g}{2 r h s} = \frac{C_D . d^2 . r \pi}{2}.$$

Der Zahlenwert für K ist in der Kol. 10 der Tabellen 2, 3, 4 und 5 berechnet und ist für die Versuchsbedingungen verschieden. Die Mittelwerte sind in Tabelle 7 noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 7.

Serie	Versuchsbedingungen			K	Bemerkungen
	Lichtquelle	Lösungsmittel	Temperatur		
1.	Nebenschluss-Bogenlampe	Phenetol	170°	2·2	Tabelle 2
2.	Differenzial-bogenlampe	„	170	3·1	Tabelle 3
3.	„	„	167·3	3·2	Tabelle 4
4.	„	„	164·3	5·0	Die Lampe brannte nicht mit der gleichen Helligkeit, wie bei den Vers. der Tab. 3 und 5. Die K-Werte sind daher nicht direkt vergleichbar
5.	„	„	162·3	5·7	
6.	„	„	160·3	8·2	
7.	„	„	154·6	13·8	
8.	„	Anisol	154	20	Tabelle 5

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wie aus den einzelnen Tabellen ersichtlich ist, sind die K-Werte bei Berücksichtigung der allerdings ziemlich grossen Fehlerquellen der Methode genügend übereinstimmend, so dass die Richtigkeit der obigen Formel wahrscheinlich erscheint. Bei Betrachtung der Tabelle 7 erkennen wir den Einfluss der in den einzelnen Versuchsserien konstant gehaltenen Faktoren auf den Wert von K.

Einfluss der Lichtquelle.

Aus den nur durch die Lichtquelle voneinander abweichenden Versuchsserien 1 und 2 wird deutlich, dass K als Mass für die wirksame Lichtstärke der benutzten Lampe gilt. Unsere Differenzialbogenlampe war also ca. 1·4 mal heller als die Nebenschlussbogenlampe. Diese Art der Photometrie für die uns interessierenden chemisch wirksamen Strahlen wurde benutzt, um die Absorption derselben in Phenetol und Amyläther[1]) zu bestimmen. Zu dem Zweck wurden zwei gleiche Bestrahlungsgefässe unter sonst gleichen Bedingungen exponiert. Vor dem einen wurde jedoch eine planparallele Küvette von 1 cm Dicke mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angebracht. Die Resultate sind in Tabelle 8 eingetragen.

[1]) Amyläther erwies sich leider als Lösungsmittel unbrauchbar, da es sich im Verlauf der Reaktion bräunte.

Tabelle 8.

Lösungsmittel: Phenetol (unter vermindertem Druck).
Differenzialbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	t^0	K	Bemerkungen
79	$9^1/_2$	16	25·3	5	38·0	3·96	+ 1·76	167·3	2·6	Absorption durch 1 cm Phenetol
78	$9^1/_2$	16	25·4	5	39·6	4·94	+ 0·83	167·3	3·2	frei bestrahlt
80	7	16	25·3	5	41·4	3·84	— 0·33	167·3	2·4	Absorption durch 1 cm Amyläther
81	7	16	25·3	5	40·7	5·38	+ 0·05	167·3	3·4	frei bestrahlt

Es berechnet sich aus den Werten für C_D und K, dass eine Schicht Phenetol von 1 cm Dicke durch Absorption und Reflektion das Licht um 20 % schwächt, eine Schicht Amyläther um 29 %. Die Absorption in den Lösungsmitteln ist neben der starken Absorption des Anthracens unwesentlich.

Einfluss der Anthracenkonzentration.

Serie 3 (Tabelle 7) gibt den Mittelwert sämtlicher K-Werte der Tabelle 4 für Phenetol und 167° wieder. Trennt man die denselben zugrunde liegenden Versuche jedoch in zwei Gruppen (62, 63, 78, 81, 85, 86 und 99 mit Anthracenkonzentrationen von 40—53 Millimol und 88, 89, 93, 96, 97 mit Anthracenkonzentrationen von 17—20 Millimol), so erhält man für den Mittelwert von K für die erste Gruppe:

$$K[C_A : 40-53] = 3·4$$

und für die zweite: $K[C_A : 17-20] = 2·8.$

Es wird hierdurch deutlich, dass die Seite 312 gefundene Unabhängigkeit von C_D und K von dem Gehalt an Anthracen eine annähernde ist, aber keine vollkommene. Beim Gleichgewicht, welches sich in verdünnten und konzentrierten Lösungen unter dem Einfluss des Lichtes einstellt, muss stets eine endliche Anthracenkonzentration vorhanden sein. In jeder reinen Dianthracenlösung von beliebig kleiner Konzentration — auch unterhalb des berechneten C_D — wird sich daher zur Erreichung des Gleichgewichts eine gewisse Menge Anthracen bilden, so dass die beiden Polymeren in verdünnten Lösungen beim Gleichgewicht in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnis stehen müssen. Die Untersuchungen unter diesen Verhältnissen lassen sich nicht mehr in der bisher beschriebenen Weise ausführen, sie sollen in einer weitern Mitteilung erörtert werden. —

Doch auch in den konzentriertern Lösungen, die hier betrachtet wurden, ist ein leichter „Gang" von C_D und K mit C_A zu erkennen.

Die Mittelwerte der Anthracenkonzentration in den erwähnten beiden Gruppen verhalten sich wie:

$$\frac{46}{18.5} = \frac{2.5}{1},$$

während die K-Werte nur im Verhältnis:

$$\frac{3.4}{2.8} = \frac{1.2}{1}$$

stehen. Die Unterschiede sind so gering, dass sie fast innerhalb der Fehler fallen, welche durch das ungleiche Brennen der Lampen an verschiedenen Versuchstagen verursacht werden. In Versuch 85 und 89 (Tabelle 4) z. B. sind bei den extremsten Anthracenkonzentrationen 17·3 und 53·4 die K-Werte die gleichen.

Um diese Quelle der Unsicherheit auszuschliessen, und um die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der beiden Polymeren beim Gleichgewicht in konzentrierten Lösungen noch näher kennen zu lernen, wurde eine Serie von Doppelversuchen angestellt (siehe Tabelle 9).

In der letzten Spalte sind die graphisch ermittelten K-Werte für die Anthracenkonzentrationen: A = 20, 40, 80, 120, 160 Millimol vermerkt. Dieselben wurden für einen Mittelwert von K für $A = 80$, also auf eine gemeinsame Lichtstärke umgerechnet, um einen Vergleich der einzelnen Versuche zu ermöglichen. So erhalten wir bei konstanter Lichtstärke, unter gleichen Bedingungen:

für A =	20	40	80	120	160 Millimol
K =	3·00	3·64	4·86	5·49	5·40

Tabelle 9.

Lösungsmittel: Phenetol (unter vermindertem Druck).
Differenzialbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	t^0	K	Bemerkungen
100	7	16	25·4	5	17·1	5·35	+ 1·22	167·1	3·43	A = 20; K = 3·50
101	7	16	25·4	5	36·9	6·51	+ 1·61	167·3	4·17	A = 40; K = 4·25
102	$5^1/_2$	16	25·4	5	39·6	5·42	+ 0·77	167·3	3·47	A = 40; K = 3·45
103	$5^1/_2$	16	25·5	5	77·4	7·13	+ 1·17	167·5	4·58	A = 80; K = 4·60
104	7	16	25·5	5	81·4	7·06	− 1·22	167·3	4·53	A = 80; K = 4·52
105	7	16	25·8	5	120·1	7·85	− 1·18	167·6	5·10	A = 120; K = 5·10
106	7	16	25·5	5	81·5	8·54	− 0·62	167·1	5·48	A = 80; K = 5·47
107	7	16	26·1	5	156·4	9·17	− 0·14	167·6	6·03	A = 160; K = 6·06

Von einer Anthracenkonzentration von ca. 100 Millimol an scheint demnach K einen wirklich konstanten Wert anzunehmen. Wenn wir auch bei verdünntern Lösungen mit dieser Konstante rechnen, so ist dies bei ihrer geringen Veränderlichkeit, bei Beachtung des Mangels einer absolut konstanten Lichtquelle, erlaubt. Eine Formel für die Beziehungen zwischen A und K, welche auch die verdünnten Lösungen einschliesst, wollen wir in dem folgenden zweiten Teil diskutieren.

Einfluss der Temperatur.

Beim Vergleich der Serien 3—7 der Tabelle 7 erkennt man den Einfluss der Temperatur auf K. Die Werte für 154·6 bis 164·3° sind

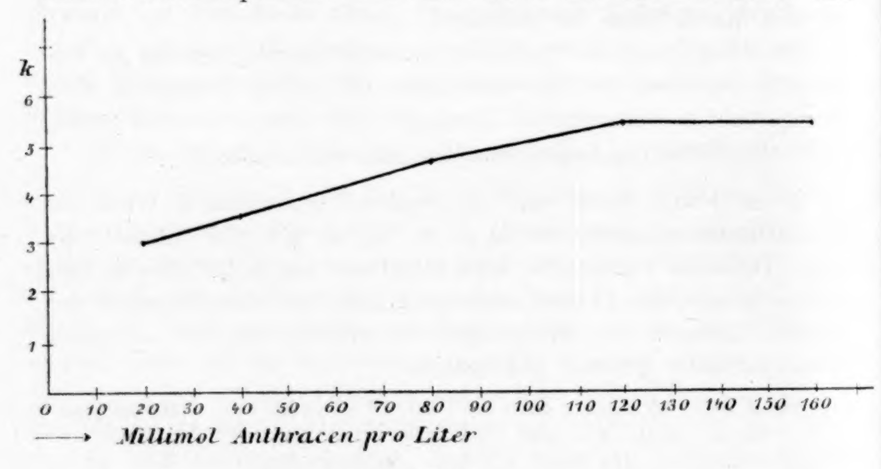


Fig. 4.

aus je zwei Versuchen interpoliert. Die Annäherung an den Gleichgewichtswert geschieht von beiden Seiten, so dass unter Berücksichtigung von ΔC_D und der Zeit die Interpolation möglich ist. Die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur ist eine sehr starke, $\frac{K_{t+10}}{K_t} = 0{\cdot}34$.

Einfluss der Art des Lösungsmittels.

Um den Einfluss verschiedener Lösungsmittel bei gleicher Temperatur auf den Wert von K kennen zu lernen, wurden zwei Doppelversuche derartig angestellt, dass Phenetol unter vermindertem Druck und Anisol unter Atmosphärendruck bei ca. 154° siedeten. Die übrigen Bedingungen waren die gleichen.

Tabelle 10.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	t^0	K	Bemerk.
110.	10	16	25·3	2	45·6	8·38	+ 0·33	155·8	13·4 [1]	Phenetol
112.	9¼	16	25·3	2	46·2	9·42	+ 0·56	155·7	14·3	Anisol
114.	10	16	25·3	2	41·7	8·72	+ 0·06	154·3	13·9	Phenetol
115.	10	16	25·3	2	43·8	9·72	+ 0·54	154·3	14·8	Anisol

Wie aus den Werten für K hervorgeht, ist ein geringer spezifischer Einfluss des Lösungsmittels zu erkennen. Ob derselbe chemisch mit der Konstitution der Medien zusammenhängt, oder ob er nur sekundär durch die verschiedene optische Absorption bedingt ist, kann noch nicht entschieden werden.

II. Reaktionsgeschwindigkeiten.

Nachdem die Beziehungen untersucht worden sind, welche das Gleichgewicht der umkehrbaren Reaktion:

$$2\,\text{Anthracen} \rightleftarrows \text{Dianthracen}$$

mit den hauptsächlichsten Faktoren verbinden, welche es beeinflussen, war es nötig, auch die Reaktionsgeschwindigkeiten in Betracht zu ziehen, um zu erfahren, ob sie auch von ähnlichen Gesetzmässigkeiten beherrscht werden, welche für die Gleichgewichte ermittelt worden waren. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $D \rightarrow 2A$, die im Dunkeln stattfindet, ist schon auf S. 305 besprochen worden. Sie verläuft nach der ersten Ordnung.

Die entgegengesetzte Reaktion: $2A \rightarrow D$ verläuft ausschliesslich im Licht. Sie erlaubt Vergleiche mit den zahlreichen bis jetzt untersuchten photochemischen Reaktionen, welche zu keinem Gleichgewicht führten[2].

Um den Einfluss der Anthracenkonzentration auf die Geschwindigkeit der Anthracenabnahme zu ermitteln, wurden die Anfangswerte in einer Reihe von Versuchen ermittelt. Dieselben sind in Tabelle 11

[1]) Bei der Berechnung der K-Werte fällt das spezifische Gewicht s heraus, so dass verschiedene Lösungsmittel direkt vergleichbar werden.

[2]) Über die ältern Arbeiten vergl. die Lehrbücher der Photochemie; ausserdem u. a.: Roloff, Diese Zeitschr. **13,** 327 (1894). — Lemoine, Ann. Chim. Phys. (6) **7, 433** (1895); Compt. rend. **129,** 719 (1899). — Bodenstein, Diese Zeitschr. **22,** 29 (1897). — Gros, Diese Zeitschr. **37,** 157 (1901). — Kistiakowsky, Diese Zeitschr. **35,** 431 (1900). — Goldberg, Diese Zeitschr. **41,** 1 (1902). — Wildermann, Diese Zeitschr. **42,** 257 (1902). — Slator, Diese Zeitschr. **45,** 540 (1903). — J. H. Kastle u. H. S. Loevenhart, J. Amer. Chem. Soc. **21,** 262 (1899).

zusammengestellt. In derselben haben die einzelnen Kolumnen folgende Bedeutung:

Kol. 1 die Nummer des Versuchs,

Kol. 2 die Versuchsdauer ϑ in Minuten,

Kol. 3—5 haben dieselbe Bedeutung wie in den Tabellen 2—5,

Kol. 6 die mittlere Anthracenkonzentration C_A in Millimol vom Beginn des Versuchs bis zur Zeit ϑ,

Kol. 7 ΔC_A = Abnahme der Anthracenkonzentration in der Zeit ϑ,

Kol. 8 die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit $v = \frac{\Delta C_A}{\vartheta}$,

Kol. 9 die Bezeichnung der Lichtquelle und des Lösungsmittels [Nebenschlussbogenlampe = N. L.; Differenzialbogenlampe = D. L.; Phenetol = *Ph*; Anisol = *An*],

Kol. 10 die Versuchstemperatur t,

Kol. 11 eine reduzierte Geschwindigkeit v_0, welche auf ähnliche Weise berechnet ist, wie die Konstante K der Tabellen 2—5:

$$v_0 = \frac{v \,.\, d^2 \,.\, g}{2\,r\,h\,s} = \frac{v \,.\, d^2 \,.\, r\pi}{2},$$

(für abgeblendete Gefässe) (für freie Gefässe)

Kol. 12 die Ordnung n der Reaktion. Dieselbe wurde unter der probeweisen Annahme berechnet, dass für die Reaktionsgeschwindigkeit in belichteten Systemen ähnliche Gesetzmässigkeiten gelten, wie für gewöhnliche Reaktionen.

Bei der Betrachtung der Zahlenwerte für v_0 (reduzierte Anfangsgeschwindigkeit) ergibt sich folgendes:

1. Es besteht eine Beziehung zwischen der Anthracenkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieselbe ist aber weit von einer Proportionalität entfernt und ist derjenigen sehr ähnlich, welche für die Gleichgewichte gefunden wurde[1]). Zum Vergleich der einzelnen Versuche untereinander benutzten wir die ersten je zweier zusammengehöriger.

2. Aus der Übereinstimmung der Werte für v_0 in den Versuchen 27 und 32, welche unter gänzlich verschiedenen Bedingungen angestellt wurden, lässt sich mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die für das Gleichgewicht ermittelte Beziehung (S. 312) auch für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

$$v = \frac{v_0 \,\text{Lichtstärke} \times \text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}.$$

---

[1]) Die scheinbare „Ordnung" der Reaktion berechnet sich daher in allen Fällen < 1. Bei 167° ist sie fast $= 0$ (Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von C_A), bei sinkender Temperatur steigt sie langsam.

Tabelle 11.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	
Nr.	ϑ'	d cm	g	h cm	C_A	$\varDelta C_A$	$v = \frac{\varDelta C_A}{\vartheta}$	Lösungsmittel Lampe	t^0	v_0	n	
25.	580	18·4	25·4	frei	43·0	10·9	0·0188	*An*; N. L.	154	12·4	0·42	(1)
26.	595	18·4	25·6	„	82·2	14·9	0·0250	„ „	154	16·4		
27.	270	16	40·5	„	43·0	9·8	0·0364	*An*; D. L.	154	18·1	0·47	(2)
28.	210	16	40·7	„	66·6	9·4	0·0448	„ „	154	22·2		
32.	835	32	25·3	5	43·6	6·1	0·00731	„ „	154	17·9	0·36	(3)
33.	840	32	25·7	5	90·0	8·0	0·00951	„ „	154	23·3		
72.	62	13	25·3	5	44·1	3·9	0·0629	*Ph*; D. L.	167·3	26·4	0·04	(4)
73.	71	13	25·5	5	91·3	4·6	0·0648	„ „	167·6	27·3		
74.	60	13	25·3	5	44·2	3·2	0·0534	„ „	160·3	22·6	0·28	(5)
75.	65	13	25·5	5	91·1	4·3	0·0657	„ „	160·6	27·7		
76.	60	13	25·3	5	45·9	2·5	0·0410	„ „	154·3	17·3	0·50	(6)
77.	66	13	25·5	5	91·5	3·8	0·0582	„ „	154·6	24·6		

Aus (1) und (2) berechnet sich hiernach dasselbe Verhältnis der Helligkeit der Nebenschlussbogenlampe und der Differenzialbogenlampe $= 1:1{\cdot}46$ (siehe Seite 313).

3. Aus (6), (5) und (4) ist ein sehr langsames Ansteigen von v_0 mit der Temperatur ersichtlich. Die Reaktion $2A \rightarrow D$ hat, wie die meisten photochemischen Reaktionen[1]), einen kleinen Temperaturkoeffizient:

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = 1{\cdot}1$$ [2]).

Es scheint, dass für die anfängliche Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens dieselben Gesetzmässigkeiten herrschen wie für das Gleichgewicht. Ausgenommen ist der Einfluss der Temperatur.

Wir gingen nun daran, möglichst den Verlauf der ganzen Reaktion zu verfolgen.

Wie an früherer Stelle schon erwähnt wurde (Seite 311), ist es möglich, aus frei bestrahlten zylindrischen Gefässen Proben zu entnehmen, ohne dadurch die Gesamtheit der Faktoren zu ändern, welche die Dianthracenkonzentration und die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Der Verlauf der Reaktion wurde demnach in solchen frei be-

---

[1]) Goldberg, Slator a. a. O.

[2]) Zur Berechnung der Temperaturkoeffizienten benutzten wir Mittelwerte von v_0 aus je zwei zusammengehörigen Versuchen der Tabelle 11: für (4) $v_0 = 26{\cdot}9$; für (5) $v_0 = 25{\cdot}2$; für (6): $v_0 = 21{\cdot}0$.

strahlten Gefässen durch zeitweilige Probeentnahme und Analyse verfolgt (siehe Anm. 1 Seite 303).

Die von uns betrachtete Reaktion ist umkehrbar; die Bildungsgeschwindigkeit $\frac{dD}{d\vartheta}$ des Dianthracens in jedem Augenblick setzt sich demnach aus der jeweiligen Umwandlungsgeschwindigkeit des Anthracens $v_{(A \to D)}$ und des Dianthracens $v_{(D \to A)}$ zusammen:

$$\frac{dD}{d\vartheta} = v_{(A \to D)} - v_{(D \to A)}.$$

Von $v_{(A \to D)}$ können wir annehmen, dass es, bei nicht zu grossen Schwankungen der Anthracenkonzentrationen, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen der Bestrahlung usw. bei 167° eine Konstante ist, die wir K_L nennen wollen. Da die scheinbare Ordnung der Reaktion viel kleiner als 1 ist, so erscheint diese Annäherung gerechtfertigt.

Von $v_{(D \to A)}$ wissen wir nur, dass die Reaktion im Dunkeln nach der ersten Ordnung verläuft. Um auch die Ordnung im Licht kennen zu lernen, wurden die Anfangswerte bei der Umwandlung von reinem Dianthracen in Anthracen im Licht bestimmt, und nach der van't Hoffschen Beziehung:

$$n = \frac{\log \frac{\Delta C}{\vartheta} - \log \frac{\Delta c}{\vartheta'}}{\log C - \log c}$$

die Reaktionsordnung ermittelt, unter der probeweisen Annahme, dass wir auch für belichtete Systeme die Gesetze der chemischen Kinetik anwenden dürfen (siehe Tabelle 12).

Die Ordnung der Reaktion $D \to A$ ändert sich also nicht im Licht, und die Umwandlungsgeschwindigkeit ist, wenn x die vorhandene Dianthracenmenge bedeutet, wie im Dunkeln $-\frac{dx}{d\vartheta} = K'x$.

Tabelle 12.

Nr.	ϑ	$_{(o)}C_D$	$_{(\vartheta)}C_D$	C_D	ΔC_D	$\frac{\Delta C_D}{\vartheta}$	n	Bemerkungen
52.	82'	14·33	10·20	12·27	4·13	0·0504	0·9	Phenetol (170°); D.L.; $d =$ 16 cm; $h = 2$ cm; $g = 25·2$ g
53.	89	9·64	6·51	8·08	3·13	0·0352		
55.	94	14·20	9·18	11·91	5·02	0·0533	1·1	Phenetol (170°); $g = 25·2$ g; dunkel!
54.	98	9·62	6·24	7·93	3·38	0·0345		

Der Verlauf der Bildung von Dianthracen aus Anthracen im Licht liesse sich demnach durch die Gleichung darstellen:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = K_L - K'x. \qquad (1)$$

Durch Integration erhält man aus derselben:

$$K' = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{K_L - K'x_0}{K_L - K'x}. \tag{2}$$

Da beim Gleichgewicht die Gleichung (1) $= 0$ wird, kann man den Wert $\frac{K_L}{K'}$ aus der bekannten Gleichgewichtskonzentration ξ des Dianthracens ermitteln:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = K_L - K'x = 0; \quad \xi = \frac{K_L}{K'}.$$

Man erhält alsdann durch Integration:

$$K' = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{\xi - x_0}{\xi - x}. \tag{3}$$

Wenn zu Beginn des Versuchs reines Anthracen vorlag, wird $x_0 = 0$,

$$K' = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{\xi}{\xi - x}. \tag{3a}$$

Die in den folgenden Tabellen 13—15 mitgeteilten Versuche wurden derartig ausgeführt, dass in einem Bestrahlungsgefäss der Vorgang verfolgt wurde, während in einem unter den gleichen Bedingungen exponierten, als Photometer dienenden Gefäss die Gleichgewichtskonzentration ξ ermittelt wurde. In den Tabellen bedeutet ϑ die Zeit in Minuten, A die Anthracenkonzentration, x die Dianthracenkonzentration in Millimol zur Zeit ϑ und K' die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $D \rightarrow A$.

Bei der Betrachtung der Zahlenwerte für K' bemerkt man ein (in Tabelle 14 nicht unbeträchtliches) Schwanken um einen Mittelwert. Die Inkonstanz der Lichtquelle macht sich bei diesen Versuchen noch deutlicher bemerkbar, als bei der Untersuchung der Gleichgewichte. Die Mittelwerte 28·4, 28·1 und $28{\cdot}4 \times 10^{-4}$ stimmen jedoch trotz veränderter Bestrahlungsverhältnisse mit demjenigen überein, der bei 167° bei der Umwandlung von Dianthracen in Anthracen im Dunkeln gefunden wurde (Seite 305). Derselbe beträgt $28{\cdot}6 \times 10^{-4}$.

Tabelle 13.

Lösungsmittel: Phenetol; $d = 16$ cm; $t = 167{\cdot}3°$; Differenzialbogenlampe.

ϑ	A	x	$K' . 10^4$	Bemerkungen
0	67·6	—	—	Versuch 84.
[57	65·1	1·24 [1]	33·1]	Das Photometer (Vers. 86) ergab $\xi = 7{\cdot}12$
115	63·1	2·25	31·0	
185	62·0	2·82	27·2	
305	59·4	4·08	28·0	
455	57·7	4·93	26·0	
620	55·5	5·98	29·8	

Mittel: 28·4

[1]) Die erste Bestimmung wurde nicht zur Berechnung der Mittelwerte mitverwendet, weil die Bogenlampe im Anfang stets mit etwas zu grosser Helligkeit brannte.

Tabelle 14.

Lösungsmittel: Phenetol; $d = 16$ cm; $t = 167{\cdot}2^\circ$; Differenzialbogenlampe.

ϑ	A	x	$K'.10^4$	Bemerkungen
0	28·7	—	—	Versuch 88.
[67	26·3	1·21 [1])	32·6]	Das Photometer (Vers. 89)
130	24·8	1·85	21·4	ergab $\xi = 6{\cdot}32$
200	24·1	2·32	22·6	
270	21·8	3·43	27·8	
335	21·2	3·73	26·6	
445	18·6	5·05	35·9	
540	18·2	5·25	32·8	
615	18·1	5·31	29·8	
		Mittel:	28·1	

Tabelle 15.

Lösungsmittel: Phenetol; $d = 13$ cm; $t = 16{\cdot}2^\circ$; Differenzialbogenlampe.

ϑ	A	x	$K'.10^4$	Bemerkungen
0	37·2	—	—	Versuch 94.
[60	34·3	1·45 [1])	32·6]	Das Photometer (Vers. 93)
125	31·8	2·71	32·2	ergab $\xi = 8{\cdot}12$
225	29·4	3·90	29·0	
370	27·1	5·07	26·4	
450	25·5	5·87	28·4	
565	24·3	6·45	27·9	
790	23·0	7·11	26·3	
		Mittel:	28·4	

Die Reaktion $D \rightarrow A$ wird demnach vom Lichte nicht beeinflusst. (Wir sind also berechtigt, den aus Dunkelversuchen erhaltenen sichern Wert $28{\cdot}6 \times 10^{-4}$ auch in den Lichtversuchen zu verwenden.) Sie verläuft nach derselben Ordnung und mit derselben Geschwindigkeitskonstante wie im Dunkeln. Wir können nun unter der Voraussetzung der Kenntnis von k' [1]) (aus Dunkelversuchen) das von der Bestrahlung abhängige K_L aus den gefundenen x-Werten berechnen. Aus Gleichung (2) ergibt sich:

$$K_L = k' x_0 \frac{\frac{x}{x_0} e^{k'\vartheta} - 1}{e^{k'\vartheta} - 1}, \tag{4}$$

für $x_0 = 0$:
$$K_L = k' \frac{x e^{k'\vartheta}}{e^{k'\vartheta} - 1}. \tag{4a}$$

Die in den Tabellen 13a—15a eingetragenen K_L-Werte sind unter Benutzung des Wertes $28{\cdot}6 \times 10^{-4}$ für k' berechnet. Sie bedeuten die Bildungsgeschwindigkeiten des Dianthracens unter der Annahme,

[1]) k' ist die Seite 305 eingeführte Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion im Dunkeln.

dass die Lampe bis zum Zeitpunkt ϑ mit konstanter Helligkeit gebrannt hat. Der Wert von K_L für die Photometerversuche ist nach der Formel $K_L = \xi . k'$ erhalten. Wir können nun auch aus dem Mittelwert von K_L und k' oder aus ξ und k' die einzelnen Werte für x berechnen:

$$x = \frac{K_L}{k'} + \frac{x_0 - \frac{K_L}{k'}}{e^{k' \vartheta}} = \xi + \frac{x_0 - \xi}{e^{k' \vartheta}}, \tag{5}$$

für $x_0 = 0$:

$$x = \frac{K_L}{k'}\left(1 - \frac{1}{e^{k' \vartheta}}\right) = \xi\left(1 - \frac{1}{e^{k' \vartheta}}\right). \tag{5a}$$

In den Tabellen 13a—15a, welche den Tabellen 13—15 entsprechen, sind die Werte für K_L, $x_{\text{ber.}}$ und $x_{\text{beob.}}$ eingetragen.

Tabelle 13a.

ϑ	K_L	$x_{\text{beob.}}$	$x_{\text{ber.}}$
115′	0·0227	2·25	2·02
185	0·0196	2·82	2·94
305	0·0200	4·08	4·18
455	0·0193	4·93	5·22
620	0·0204	5·98	6·03
Mittel:	0·0204	—	—
∞	[0·0203]	7·12	7·28

Tabelle 14a.

ϑ	K_L	$x_{\text{beob.}}$	$x_{\text{ber.}}$
130′	0·0170	1·85	1·94
200	0·0152	2·32	2·73
270	0·0182	3·43	3·35
335	0·0173	3·73	3·84
445	0·0200	5·05	4·48
540	0·0189	5·25	4·91
615	0·0182	5·31	5·16
Mittel:	0·0178	—	—
∞	[0·0180]	6·32	6·23

Tabelle 15a.

ϑ	K_L	$x_{\text{beob.}}$	$x_{\text{ber.}}$
125′	0·0256	2·71	2·46
225	0·0232	3·90	3·89
370	0·0221	5·07	5·33
450	0·0227	5·87	5·90
565	0·0233	6·45	6·54
790	0·0227	7·11	7·30
Mittel:	0·0233	—	—
∞	[0·0234]	8·12	8·15

Aus den Zahlenwerten der Tabellen ist erstens eine Konstanz der Werte für k' und K_L innerhalb der einzelnen Versuche und zweitens eine Übereinstimmung der beobachteten x-Werte mit den berechneten (innerhalb der Fehlergrenzen der Methode) ersichtlich. Die Aufstellung der Formel $\frac{dx}{d\vartheta} = K_L - k'x$ für den zeitlichen Verlauf der Reaktion erscheint demnach berechtigt. In derselben beeinflusst das Licht lediglich den Wert von K_L.

Einen weitern Grund für die Berechtigung zur Aufstellung der Formel ergibt die Betrachtung der Temperaturkoeffizienten der Einzelreaktionen. Beim Gleichgewicht bei der Temperatur t^0 ist:

$$\xi_{(t)} = \frac{K_{L(t)}}{k'_{(t)}}.$$

Bei einer um 10° höhern Temperatur ist:

$$\xi_{t+10} = \frac{K_{L(t+10)}}{k'_{(t+10)}} = \frac{1\cdot1\,K_{L(t)}}{2\cdot8\,k'_{(t)}} = 0\cdot4\,\xi_{(t)}.$$

Der (Seite 316) beobachtete Wert ist $0\cdot34\,\xi_{(t)}$.

Da der Gleichgewichtswert der umkehrbaren Reaktion von beiden Seiten erreicht wird, so müssten sich — von Dianthracen ausgehend — die gleichen Verhältnisse ergeben, wie oben. Der in Tabelle 16 wiedergegebene Versuch lehrt jedoch, dass in diesem Falle K_L dauernd mit der Zeit zunimmt.

Tabelle 16.

Phenetol; $d = 16$ cm; $t = 167\cdot1^0$; Differenzialbogenlampe; $k' = 28\cdot6.10^{-4}$.

ϑ	A	x	K_L	Bemerkungen
0	5·3	11·65	—	Versuch 97.
30	9·3	9·68	0·0086	Der Anfangspunkt wurde
163	11·8	8·40	0·0085	durch Analyse ermittelt,
313	15·4	6·63	0·0091	nachdem alles Dianthra-
418	16·7	5·96	0·0100	cen gelöst war. Daher
528	18·0	5·34	0·0102	hatte sich schon etwas
643	17·6	5·51	0·0125	Anthracen gebildet.
753	17·7	5·48	0·0134	
∞	18·8	5·51	0·0156	Versuch 96 (Photometer).

Diese Erscheinung ist jedoch leicht erklärlich: Das Anwachsen von K_L hängt mit der Tatsache zusammen, dass wir uns im Beginn des Versuches im Gebiete der sehr verdünnten Anthracenlösungen befinden. Die Formel $\frac{dx}{d\vartheta} = K_L - k'x$ kann hier nicht mehr gelten; es muss viel-

mehr für K_L eine bis jetzt noch unbekannte Funktion φ von A gesetzt werden: $\frac{dx}{d\vartheta} = \varphi(A) - k'x$.

Wenn A wächst, nähert sich $\varphi(A)$ asymptotisch dem Werte von K_L; man kann experimentell diese Bedingung erfüllen, indem man zu der Dianthracenlösung schon vor Beginn der Belichtung Anthracen zufügt (Tabelle 17); es treten dann dieselben Verhältnisse ein, welche die Formel $\frac{dx}{d\vartheta} = K_L - k'x$ bedingt, und die bei der Umwandlung von Anthracen in Dianthracen beobachtet worden sind.

Tabelle 17.

Phenetol; $d = 16$ cm; $t = 167{\cdot}3°$; Differenzialbogenlampe: ($k' = 28{\cdot}6.10^{-4}$).

ϑ	A	x	K_L	Bemerkungen
0	42·0	12·57	—	Versuch 98.
64	44·1	11·50	0·0181	
134	45·6	10·77	0·0199	
209	47·9	9·64	0·0175	
374	51·0	8·06	0·0163	
479	51·6	7·77	0·0173	
569	51·8	7·68	0·0186	
699	51·6	7·77	0·0194	
781	52·0	7·56	0·0199	
		Mittel:	0·0184	

Die Versuchsbedingungen des Versuchs 98 sind dieselben, wie die des Versuchs 84. Sie unterscheiden sich nur wenig durch die verschiedene Helligkeit der Lampe, welche in den Werten von K_L ihren Ausdruck findet (0·0204 für Versuch 84; 0·0184 für Versuch 98). Es wurde der theoretische Reaktionsverlauf für beide Versuche aus einem Mittelwert $K_L = 0{\cdot}0194$ und $k' = 0{\cdot}00286$ berechnet. Die in Fig. 5 wiedergegebenen Kurven nähern sich einem Gleichgewichtswert $\xi = 6{\cdot}8$. Die gefundenen x-Werte sind eingetragen. Eine dritte punktiert gezeichnete Kurve stellt den Verlauf der Umwandlung von Dianthracen in Anthracen dar, wenn die Lösung im Dunkeln gehalten wird[1]). Sie soll die vollkommene Veränderung des Systems bei Bestrahlung deutlich machen[2]).

[1]) Die eingetragenen beobachteten x-Werte sind dem Dunkelversuch S. 305 entnommen.

[2]) Ähnliche Verhältnisse sind in der Seite 298 zitierten Untersuchung von Regener beobachtet worden.

Aus den Übereinstimmungen der beobachteten und berechneten Werte im Text und in Fig. 5, aus der Betrachtung der Temperaturkoeffizienten geht hervor, dass innerhalb gewisser Grenzen bis auf weiteres für umkehrbare photochemische Reaktionen durchaus analog gebaute Gleichungen aufgestellt werden können, wie für gewöhnliche

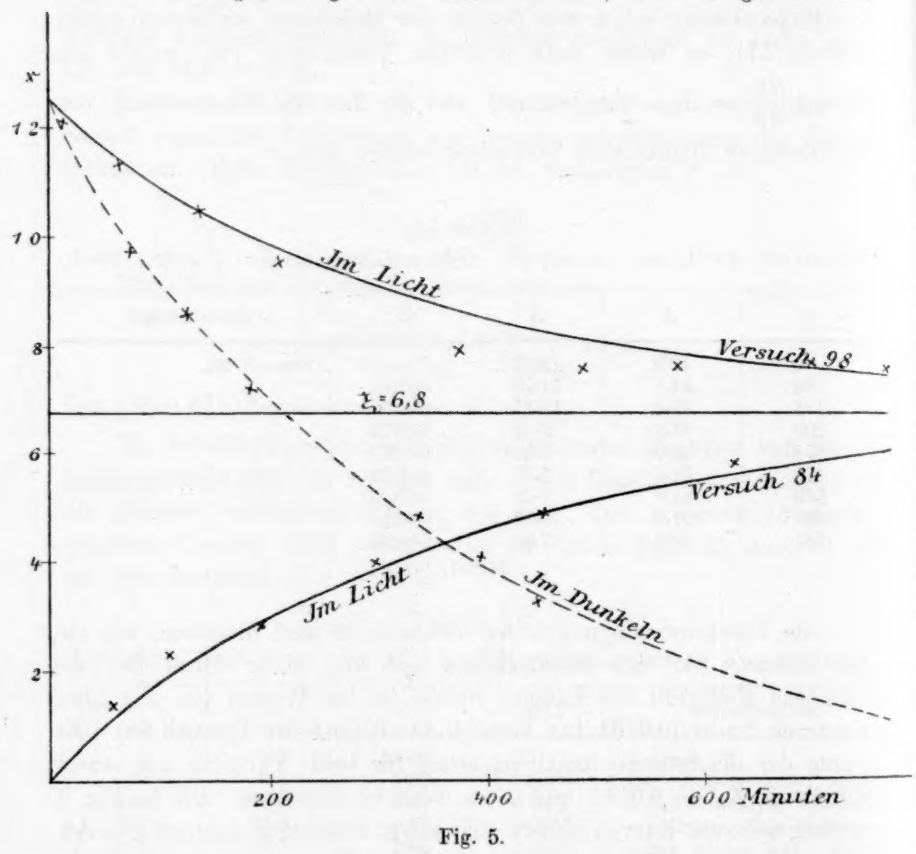


Fig. 5.

chemische Vorgänge. Sie unterscheiden sich nur durch ihre Molekularkoeffizienten von den bekannten Guldberg-Waage-van 't Hoffschen Gesetzen.

Schluss.

Die in dieser Untersuchung wiedergegebenen Versuche machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit. Es verbietet sich dies von selbst aus der Tatsache, dass wir zu der Zeit, in der wir dieselben ausführten, noch nicht im Besitz einer stets reproduzierbaren, konstanten

Lichtquelle für ultraviolettes Licht waren. Es war vielmehr die Absicht, mit einfachen Hilfsmitteln von möglichst vielen Seiten in ein bis jetzt noch völlig unbekanntes Gebiet einzudringen, um einen ungefähren Überblick über das zukünftige Arbeitsgebiet zu erhalten. Ein zweiter Teil soll eine Ergänzung des vorliegenden bilden. Alsdann werden die Resultate mitgeteilt werden, welche bei der Untersuchung der für die Theorie der umkehrbaren photochemischen Prozesse besonders wichtigen verdünnten Lösungen erhalten wurden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, dass die Umwandlung von Anthracen (A) in Dianthracen (D) im Licht als eine umkehrbare photochemische Reaktion zu betrachten ist, welche zu stationären Gleichgewichtszuständen führt.

2. Die Reaktion $2A \rightleftarrows D$ ist glatt und verläuft ohne Neben- und Folgereaktionen. Sie findet bei Bestrahlung von festem, dampfförmigem und gelöstem Anthracen statt.

3. Es wurde eine Analysenmethode ausgearbeitet, um die beiden Polymeren nebeneinander quantitativ zu bestimmen.

4. Die Reaktion $D \rightarrow A$ im Dunkeln wurde untersucht. Sie ist monomolekular und verläuft praktisch vollständig. Die Veränderung der Geschwindigkeitskonstante k' bei Erhöhung der Temperatur um 10° ist: $\frac{K'_{t+10}}{K'_t} = 2{\cdot}8$.

5. Es wurde durch systematisches Verändern einzelner Faktoren die Veränderung des Gleichgewichts der umkehrbaren Reaktion $A \rightleftarrows D$ im Licht untersucht und gefunden, dass die Dianthracenkonzentration C_D beim Gleichgewicht proportional der Helligkeit der Lichtquelle und der bestrahlten Oberfläche und umgekehrt proportional dem Volumen der Lösung ist. $C_D = K \frac{\text{Helligkeit} \times \text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$.

6. Der Wert von K ist bei verdünnten Anthracenlösungen abhängig, bei konzentriertern (von 100 Millimol/Liter an) unabhängig von der Konzentration des Anthracens.

7. Mit steigender Temperatur nimmt C_D und K ab, und zwar ist das Verhältnis für 10° Temperaturzunahme: $\frac{K_{t+10}}{K_t} = 0{\cdot}34$.

8. Die Art des Lösungsmittels beeinflusst den Wert von K in geringem Masse spezifisch.

9. Bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten stellte sich heraus, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion $A \rightarrow D$ durch Bestrahlung ähnlichen Einflüssen unterliegt wie das Gleichgewicht.

10. Bei vollkommener Verfolgung des Reaktionsverlaufs ergab sich, dass die Reaktion $D \rightarrow A$ vom Licht nicht beeinflusst wird.

11. Es konnte für die Geschwindigkeit der Reaktion die empirische Formel aufgestellt werden: $\frac{dK}{d\vartheta} = K_L - k'x$, in welcher x die jeweils vorhandene Dianthracenkonzentration bedeutet, K_L von denselben Faktoren abhängig ist, wie das stationäre Gleichgewicht (Licht, Oberfläche, Volumen, Temperatur, Lösungsmittel, aber nicht von der Anthracenkonzentration), k' nur von der Temperatur abhängt und aus Dunkelversuchen ermittelt werden kann. Die experimentellen Resultate liessen sich durch diese Formel ausdrücken.

Modifikationen des Thermometers für die Bestimmung von Molekulargewichten und kleinen Temperaturdifferenzen.

(Mitteilung
aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Von

Ernst Beckmann.

(Mit 35 Figuren im Text.)

Gelegentlich der Ausarbeitung der Gefriermethode für Molekulargewichtsbestimmungen habe ich ein Thermometer konstruiert[1]), welches, ohne unhandlich zu werden, gestattet, bei allen Temperaturen, die bei einem luftleeren Quecksilberthermometer überhaupt zur Anwendung kommen können, kleinere Temperaturdifferenzen sehr genau zu bestimmen. Inzwischen hat dieses Thermometer weitere Verbreitung gefunden und ist von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt unter der offiziellen Bezeichnung „Beckmann-Thermometer" zur Prüfung auf seinen Gradwert bei verschiedenen Temperaturen[2]) zugelassen worden.

Das Instrument verdankt seine Entstehung dem Verunglücken eines kostbaren Thermometers mit $^{1}/_{100}$-Gradteilung, welches ich zur Ausführung genauer Gefrierpunktsbestimmungen benutzte. Als ich eines Tages, dasselbe in der Hand tragend, einen Korridor passierte, wurde es durch eine aufgestossene Türe auf die Hälfte verkürzt. Um dasselbe weiter benutzen zu können, wurde an die Kapillare ein Quecksilberreservegefäss angeschmolzen, welches zunächst nach oben gerichtet war, wie es zuerst von M. Walferdin[3]) zur Erlangung eines Differenzialthermometers (Thermomètre metastatique) empfohlen worden ist (Fig. 1).

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 644 (1888).

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 674 (1894) und **21**, 252 (1896). — Vergl. Fr. Grützmacher, Zeitschr. für Instrumentenkunde **16**, 171—178 und 200—202 (1896).

[3]) Bull. de la Société géologique de France **13**, 118 (1841—1842). Als Walferdinsches Thermometer wird bisweilen auch ein älteres von ihm beschriebenes Überlaufthermometer (Thermomètre à maxima) bezeichnet (Fig. 2): Compt. rend. **2**, 505. 1836); Bull. de la Société géologique de France **7**, 354—360. 1836). Ähnliche Instrumente sind schon vorher von Magnus (Fig. 3) (Pogg. Ann. **22**, 138. 1831 und **40**, 142. 1837) und von Cavendish (Fig. 4) (Phil. trans. **50**, 300. 1757) konstruiert



Fig. 1.
Differenzialthermometer nach Walferdin. 1841.



Fig. 2.
Maximumthermometer nach Walferdin. 1836.



Fig. 3.
Geothermometer nach Magnus. 1831.



Fig. 4.
Maximumthermometer nach Cavendish. 1757.

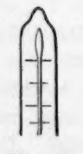


Fig. 5.
Differenzialthermometer nach Eijkmann. 1888.

Da aber das Quecksilber bei den notwendigen Erschütterungen des Rührers leicht in die Kapillare zurückfiel und sich mit deren Faden vereinigte, versuchte ich eine Umkehrung des Gefässes. Das erste so erhaltene Thermometer ist in Fig. 7 abgebildet[1]).

Im Interesse leichterer Herstellung, bequemerer Handhabung und gesichertern Versandes habe ich sodann das Reservegefäss zur Schleife ausgeformt (Fig. 8).

Lässt man bei einem solchen Thermometer durch Erwärmen Quecksilber in das Reservegefäss übertreten, so fällt es nicht ohne weiteres ab. Auch die beim gewöhnlichen Arbeiten mit dem Instrument stattfindenden Erschütterungen und Lageveränderungen verträgt es sehr gut. Fasst man aber das Thermometer in der Mitte mit der einen Hand und klopft die Stelle, wo das Reservegefäss angebracht ist, gegen die andere Hand, so lässt sich das am Kapillarfaden hängende Quecksilber leicht tröpfchenweise oder ganz abschlagen und auf den Boden des Reservegefässes führen. Ebenso leicht lässt sich nach dem Neigen oder Umkehren des Thermometers das Quecksilber in den obern Teil des Reservegefässes tröpfchenweise oder ganz zurückbefördern. Nach Vereinigung mit dem Quecksilber der Kapillare, eventuell durch Erwärmen des Hauptgefässes, zieht sich beim Abkühlen das an der Kapillare hängende Metall einheitlich, ohne abzureissen, in dieselbe zurück.

Statt durch Erwärmen kann bei nicht zu enger Kapillare Quecksilber aus dem Hauptgefäss auch

worden. Letzterer hat durch Überschichten mit Alkohol das Abfallen des Quecksilbers zu erleichtern gesucht. Eijkmann hat bald nach Veröffentlichung meines Thermometers die in Fig. 5 und Fig. 6 abgebildeten Thermometer für die Bestimmung von Temperaturdifferenzen verwendet (diese Zeitschr. **2**, 964. 1888, bzw. **4**, 497. 1889). Über die gesamte Entwicklung der Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung vergleiche besonders die vorhin angeführten Abhandlungen von Grützmacher.

[1]) Die folgenden Figuren besitzen, wo nicht anders angegeben, $^1/_2$ natürlicher Grösse.

durch Abfliessenlassen in das Reservegefäss übergeführt werden. Man bringt das Thermometer in umgekehrte vertikale Lage, fasst es in der Mitte und veranlasst das Quecksilber durch Abwärtsschleudern oder leichtes Aufklopfen auf eine elastische Unterlage zum Abfliessen. Der übergeflossene Teil wird dann in aufrechter Stellung des Thermometers wie gewöhnlich zum Teil oder ganz abgeklopft. Hängen grössere Mengen Quecksilber am Kapillarfaden, so genügt es auch, mit der Hand, welche das Thermometer hält, nach abwärts gegen die andere Hand zu stossen, oder — weniger gut — mit dem Quecksilbergefäss auf eine elastische Unterlage aufzustossen, um ein Abreissen des Quecksilbers zu veranlassen und dasselbe in den untern Teil des Reservegefässes zu bringen.

Die Thermometer wurden zunächst ausschliesslich von dem Glaskünstler F. O. R. Götze, Leipzig, angefertigt. Im Laufe der Zeit habe ich mich aber auch mit andern Glaskünstlern in Verbindung gesetzt, um durch deren Mitwirkung und Konkurrenz die tunlichste Verbesserung des Instrumentes zu erzielen.

Ausser den zu erwähnenden Firmen hat das freundliche Entgegenkommen und der sachkundige Rat der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, insbesondere der Herren Prof. Dr. H. F. Wiebe und Dr. F. Grützmacher dazu beigetragen, das Thermometer zu vervollkommnen.

Bereits in frühern Abhandlungen[1]) habe ich auf einige Fehler hingewiesen, welche bei Handelsthermometern beobachtet wurden.

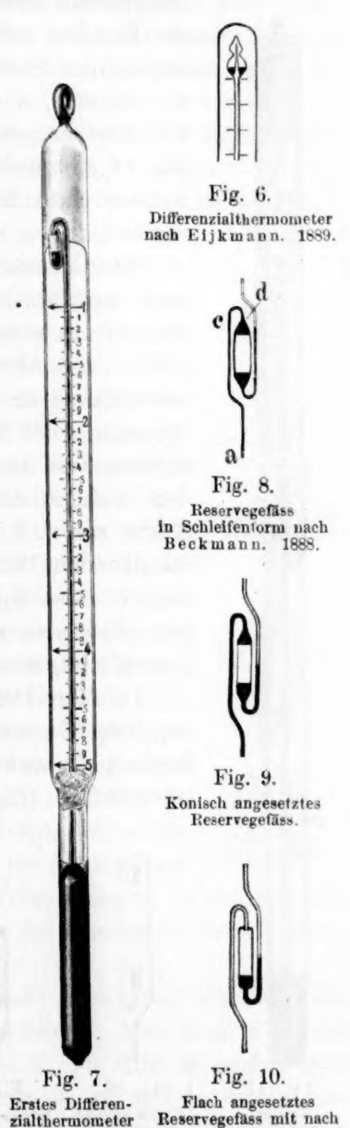


Fig. 6. Differenzialthermometer nach Eijkmann. 1889.

Fig. 7. Erstes Differenzialthermometer nach Beckmann. 1887/88.

Fig. 8. Reservegefäss in Schleifenform nach Beckmann. 1888.

Fig. 9. Konisch angesetztes Reservegefäss.

Fig. 10. Flach angesetztes Reservegefäss mit nach innen vorspringender Kapillare.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 644 (1888); **15**, **672** (1894) und **21**, 252 (1896).

Um ein unfreiwilliges Abfallen des Quecksilbers von der Kapillare zu verhüten, lässt man diese in das Reservegefäss konisch übergehen (Fig. 9) und setzt dieselbe nicht flach und nicht so an, dass die Kapillare nach innen vorspringt (Fig. 10), wie es von unkundiger Seite geschehen ist. Das Quecksilber haftet am festesten, wenn sich das Reservegefäss der Form eines frei herabhängenden Quecksilbertropfens gerade anpasst. Fig. 11 gibt ein Thermometer von F. O. R. Götze wieder, welches 1894 für Gefrier- und Siedeversuche empfohlen wurde[1]).

Thermometer, welche das Quecksilber an der Kapillare fester zurückhielten als im Interesse eines bequemen Abschlagens gewünscht wurde, haben sodann zu Versuchen geführt, das Abtrennen durch kugeliges Ansetzen des Reservegefässes an die Kapillare zu erleichtern, aber durch Verengung des Reservegefässes auf 2—3 mm den übergetretenen Teil des Quecksilbers zusammenzuhalten und vor dem Abfallen durch seitliche Erschütterungen zu schützen. Solche von C. Richter, Berlin gefertigte und in den Handel gebrachte Thermometer (Fig. 12) boten den weitern Vorteil, die Einstellung des Thermometers dadurch zu erleichtern, dass man die Menge des in das Reservegefäss übergetretenen Quecksilbers genauer abschätzen konnte.

Im Jahre 1896 habe ich es als wünschenswert bezeichnet, dass ein leichtes Übertreten des auf dem Boden des Reservegefässes befindlichen Quecksilbers in die Endkapillare stattfinde (Fig. 9 und 12). Wenn nämlich in der Endkapillare das Quecksilber niedriger steht als im Reservegefäss (Fig. 13), wird beim Senken des obern Thermometerteils leicht sämtliches Quecksilber in das Reservegefäss herübergehebert und fällt gegen die Kapillare, bzw. vereinigt sich mit dem vor derselben befindlichen Quecksilber. Dadurch wird es natürlich unmöglich, aus der Hauptkapillare

Fig. 11. Gefrier- und Siedethermometer. Modell 1894.

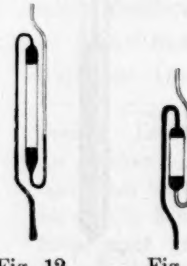


Fig. 12. Enges kugelig angesetztes Reservegefäss.

Fig. 13. Endkapillare frei von Quecksilber.

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 673 (1894).

durch Umkehren des Thermometers kleine Mengen Quecksilber in das Reservegefäss übertreten zu lassen, um es nach dem Wiederaufrichten des Thermometers durch seitliches Abklopfen abzutrennen. Auch kann die Beförderung kleiner Mengen Quecksilber aus dem untern Teil des Reservegefässes an die Kapillare durch zu leichtes Abfallen sehr erschwert werden.

Das Widerstreben mancher Thermometer, Quecksilber in der Endkapillare festzuhalten, musste nach den Versuchen, welche auf meine Veranlassung ausgeführt worden sind, darauf zurückgeführt werden, dass die Endkapillare eine geringfügige Ausscheidung von gasigen Stoffen aufwies. In vollständiger Weise liess sich der Übelstand nach den Versuchen von C. Richter dadurch beseitigen, dass in der Endkapillare nochmals eine Erweiterung angebracht wurde (Fig. 14). Bei dieser Einrichtung kann man auf dem Boden des Reservegefässes befindliches Quecksilber auch bei enger Endkapillare auf folgende Weise stets in dieselbe überführen. Man bringt das Quecksilber aus dem Reservegefäss soweit wie möglich in die Endkapillare, indem man das Thermometer aufrecht in die eine Hand nimmt und mit dieser nach unten gegen die andere Hand aufstösst. Sodann wird durch Neigen des Reservegefässes nach der horizontalen Lage angestrebt, Quecksilber in die Endkapillare fliessen zu lassen. Geschieht dies nicht freiwillig, so lässt es sich stets dadurch erreichen, dass man das Thermometer in der Mitte mit der einen Hand fasst, dasselbe so nach der Horizontalen neigt, dass die Endkapillare nach unten zu liegen kommt, und mit seinem obern Ende gegen die andere Hand anschlägt. Auf diese Weise treibt die aus dem Reservegefäss in die Endkapillare geführte Menge Quecksilber die gasige Verunreinigung in die Erweiterung der Endkapillare über, wodurch nun das Quecksilber freie Passage erhält.



Fig. 14. Endkapillare mit Erweiterung.



Fig. 15. Reservegefäss mit weiter Endkapillare.

Umgekehrt kann man auch sehr leicht alles Quecksilber aus der Endkapillare in das Reservegefäss zurückführen. Man braucht wieder nur das Thermometer mit der einen Hand in der Mitte zu fassen, nach der entgegengesetzten Seite zur Horizontalen zu neigen und so zu halten, dass das Reservegefäss unter die Endkapillare zu liegen kommt. Nun wird gegen die andere Hand angeklopft, bis das Quecksilber im Reservegefäss entweder ganz vereinigt ist oder doch ein höheres Niveau hat als in der Endkapillare. Beim Umkehren wird dann von selbst

oder bei leichtem Aufstossen auf eine elastische Unterlage sämtliches Quecksilber in das Reservegefäss hinübergehebert, fällt sodann gegen die Hauptkapillare und vereinigt sich mit dem eventuell vor derselben befindlichen Quecksilber.

Hat in der Endkapillare das Quecksilber einen höhern Stand als im Reservegefäss, so fällt beim Umkehren des Thermometers kein Quecksilber vom Boden des Reservegefässes ab, sondern durch Heberwirkung füllt sich die Endkapillare. Füllt sich diese nicht freiwillig, so hilft man wieder durch leichtes Aufstossen auf eine elastische Unterlage nach. Statt die Endkapillare zur Erweiterung aufzublasen, genügt es, an das Reservegefäss eine Endkapillare so anzusetzen, dass dem beim Umbiegen verengten Knick ein weiteres Ende folgt (Fig. 15). Vergleichungen einer Anzahl Handelsthermometer haben gezeigt, dass die als brauchbar befundenen unfreiwillig diese Form erhalten hatten.

Bei dem Versand und Aufbewahren der Thermometer kommt es gelegentlich vor, dass bei umgekehrter Lage aus dem Hauptgefäss Quecksilber in das Reservegefäss abfliesst, bis dieses ganz damit gefüllt ist, sodann sich nach Wiederaufrichten des Thermometers das übrige Quecksilber nach Reissen des Fadens (Fig. 16) im Hauptgefäss sammelt[1]). In solchen Fällen darf man wegen der Gefahr der Zertrümmerung nicht versuchen wollen, durch Erwärmen des Hauptgefässes das gesamte Quecksilber zu vereinigen, sondern man bewirkt dies durch Umkehren des Thermometers und Abfliessenlassen des Quecksilbers aus dem Hauptgefäss. Wird sodann das Instrument wieder aufgerichtet, wobei man jede Erschütterung und das dadurch bedingte Reissen des Fadens zu vermeiden sucht, so fliesst das Quecksilber in das Hauptgefäss bis zu dessen Füllung ab.



Fig. 16.
Ganz gefülltes Reservegefäss.

Während bis dahin auf dem engkalibrigen Reservegefäss nur gelegentlich Marken angebracht worden waren, um für die häufiger benutzten Lösungsmittel (Benzol, Eisessig, Phenol) die abzutrennenden Quecksilbermengen annähernd abschätzen zu können, hat der Glaskünstler Kühn von der Firma Dr. Siebert und Kühn, Cassel, unter dem Reservegefäss eine vollständige Hilfsskala aus Milchglas angebracht, welche ermöglicht, die Einstellung auf jede beliebige Temperatur sehr leicht und sicher vorzunehmen. Das Reservegefäss eines solchen Thermometers findet sich in Fig. 17 abgebildet; seine Skala ist von 2 zu 2° geteilt und umfasst gewöhnlich den Temperaturbereich von — 5 bis

---

[1]) Diese Zeitschr. **15,** 674 (1894).

+ 120°. Soll das Thermometer z. B. bei 0° gebraucht werden, so wird alles Quecksilber des Reservegefässes mit demjenigen der Hauptkapillare vereinigt; darauf kühlt man das Hauptgefäss so lange ab, bis sich das Metall im Reservegefäss auf den Teilstrich 0° zurückgezogen hat, und schleudert durch einen kräftigen Ruck nach unten das an der Kapillare befindliche Metall nach dem Boden des Reservegefässes hin ab. Alsdann stellt sich der Quecksilberfaden bei 0° innerhalb der Hauptskala des Thermometers ein. Das zum Ablesen notwendige enge Lumen des Reservegefässes bedingt, dass ein Abschleudern des Quecksilbers nur schwer gelingt, wenn nicht eine erhebliche Menge desselben in das Reservegefäss übergetreten ist. Deshalb wird der Teilstrich 0 nicht in der Nähe des Eintritts der Thermometerkapillare, sondern weit tiefer angebracht; das Gewicht der Quecksilbersäule des Reservegefässes lässt so ein sicheres Abtrennen von der Kapillare erreichen. Je höher die Einstellungstemperatur ist, desto länger wird natürlich die abzutrennende Quecksilbersäule und desto leichter deren Abtrennbarkeit. Auch hier ist es für Einstellungen über Zimmertemperatur, bei nicht zu enger Kapillare, möglich, statt zu erwärmen, nach dem Umkehren des Thermometers und kurzem Aufstossen desselben auf eine elastische Unterlage das Quecksilber durch Abfliessenlassen aus dem Hauptgefäss in das Reservegefäss überzuführen. Sollte der gewünschte Teilstrich dabei überschritten werden, so braucht man das Thermometer nur in seine gewöhnliche aufrechte Lage zu bringen, um ein Zurückfliessen des Quecksilbers zu veranlassen. Natürlich ist es notwendig, um richtige Temperaturen zu bekommen, vor dem Ablesen der Hilfsskala sich stets zu versichern, dass alles Quecksilber des Reservegefässes sich mit dem Quecksilberfaden des Thermometers vereinigt hat. Um dies zu erleichtern, kann die Endkapillare hier in ihrer ganzen Länge weit genommen werden, es ist dann aber schwieriger, dem Quecksilber des Thermometers einige Tröpfchen zuzuführen.

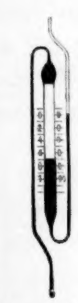


Fig. 17.
Reservegefäss mit Hilfsskala auf Milchglas.

Will man ein leichtes Abfallen des Quecksilbers verhindern, setzt man das Reservegefäss konisch an die Kapillare an und führt dieselbe erst dann in den engen Ableseteil über (Fig. 17). Ein Gasgehalt der Endkapillare kommt hier weniger störend in Betracht, weil die Art der Einstellung bedingt, dass zunächst stets alles Quecksilber vom Boden des Reservegefässes an die Kapillare des Thermometers befördert wird. Dies gelingt immer leicht in der oben angegebenen Weise. Das Thermometer ist bequem nur innerhalb des Umfanges der Hilfsskala einstellbar.

Für Siedeversuche bei höhern Temperaturen habe ich die Skala des Reservegefässes bis auf 220° erweitern lassen.

Die Handelsthermometer besitzen jetzt Reservegefässe von 2—4 mm äussere Weite und von 25—50 mm Länge.

Hauptkapillare: Die bequemste Ablesung des Fadens wird mit elliptischer Kapillare erreicht. Behält man dieselbe bis zum Reservegefäss bei, so macht sich der Übelstand geltend, dass in dem bogenförmigen in das Reservegefäss überführenden Teil *c*, *d* (Fig. 8) beim Zurücktreten des Quecksilbers aus dem Reservegefäss leicht kleine Mengen Quecksilber haften bleiben. Um dieses zu vermeiden, verwandte zuerst C. Richter für diesen gekrümmten Teil auf meinen Wunsch eine etwas weitere runde Kapillare. Auch vom untern Ende der Skala, nach dem Hauptgefäss des Thermometers hin, wird die elliptische durch eine enge runde Kapillare ersetzt, die allmählich sich verlängernd (Fig. 18, 19) von C. Richter bis kurz über das Quecksilbergefäss beibehalten und dann erst in eine stärker erweiterte Kapillare (Fig. 20) übergeführt ist. Dadurch wird das Quecksilber möglichst auf das Thermometergefäss beschränkt und die Nachwirkung von Temperaturänderungen auf das kleinste Mass reduziert.

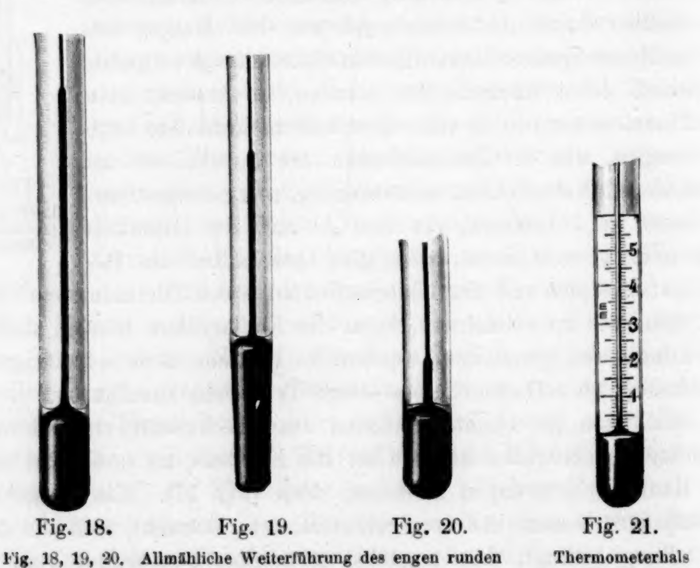


Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21.

Fig. 18, 19, 20. Allmähliche Weiterführung des engen runden Teils der Kapillare bis kurz über das Hauptgefäss.

Fig. 21. Thermometerhals mit Millimeterskala.

In Fig. 21 ist der Thermometerhals mit einer angeschmolzenen Millimeterskala aus Milchglas versehen, welche gestattet, das Flüssig-

keitsniveau im Siederohr[1]) abzulesen. Das Einätzen einer Skala auf dem Siederohr führt bei höher siedenden Flüssigkeiten leicht zu Sprüngen.



Fig. 22.
Erweiterung der Kapillare vor dem Reservegefäss.

Hier mögen auch die Versuche erwähnt werden, welche mit Erweiterungen der Kapillare vor dem Reservegefäss gemacht worden sind. Bei Einstellung des Thermometers auf Temperaturen, die unterhalb der Zimmertemperatur liegen, wird dadurch ein Übertreten des Quecksilbers in das Reservegefäss bei Zimmertemperatur vermieden. Durch heftigere Erschütterungen kann ja im Reservegefäss Quecksilber abfallen und die Nulllage verändert werden, auch ist ein allmähliches Abdestillieren der schweren Quecksilberdämpfe nach dem untern Teil des Reservegefässes möglich.

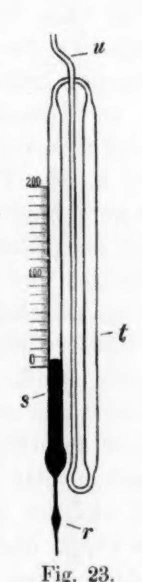


Fig. 23.
Erweiterung mit Hilfsteilung vor dem Reservegefäss. 1/1 wirkl. Grösse.

Kugel- oder birnförmige Erweiterungen in dem obern Teil der Kapillare anzubringen, erscheint deshalb nicht angängig, weil sehr leicht beim Übertreten von Quecksilber in dieselben sich Metalltröpfchen abtrennen und in den über der Erweiterung liegenden Kapillarteil gelangen können, wodurch die Einstellung des Thermometers verändert ist. Nach Versuchen, die ich mit F. O. R. Götze ausführte, lässt sich dieser Übelstand vermeiden, wenn man die Kapillare zwischen der Skala und dem Reservegefäss auf eine längere Strecke (Fig. 22, *b*, *c*) erweitert, vor dem Übertritt in das Reservegefäss aber wieder verengt. Natürlich muss dann auch beim Einstellen das Hauptgefäss auf entsprechend erhöhte Temperatur gebracht werden[2]). Diese Einrichtung ist allerdings unbequem, wenn man nicht durch eine Hilfsskala in der Lage ist, die Einstellung durch einmaliges Übertretenlassen in das Reservegefäss vornehmen zu können.

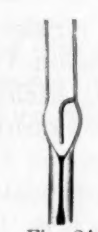


Fig. 24.
Glasfaden zur Erleichterung des Abschleuderns. 2/1 wirkl. Grösse.

Eine solche Hilfsskala hat neuerdings F. O. R. Götze auf dieser Kapillarerweiterung *s*, Fig. 23, vor

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 145. 1902.

[2]) Da bei jedem Thermometer weniger oder mehr über die Versuchstemperatur erhitzt werden muss, bringt man zweckmässig auf der Rückseite des Milchglases die Bezeichnung an: Abklopfen bei ...° erhöhter Temperatur. Für die Kontrolle lasse ich gewöhnlich auch angeben: Datum der Anfertigung, Glassorte, Nummer und Name.

dem sich daran schliessenden, von rechts nach links gewendeten Reservegefäss *t*, *u* angebracht. Um das Thermometer einzustellen, wird das Quecksilber durch Erwärmen oder durch Umkehren und Abfliessenlassen bis zur gewünschten Temperatur der Skala gebracht, abgeschleudert und in das Reservegefäss übergeführt. Um das Abschleudern durch kräftige Schwingbewegung nach abwärts in der Luft leicht bewirken zu können, ist über der Abschlagestelle ein Glasfaden angeschmolzen (Fig. 24). Eine kleine Erweiterung *r* kann erwünscht sein, wenn öfter bei 0° oder darunter gearbeitet werden soll. Durch dieselbe ist man in der Lage, bei Zimmertemperatur abzuschleudern und gleichwohl eine Einstellung in der Skala bei 0° oder darunter zu erreichen. Natürlich ist beim Abschleudern darauf zu achten, dass nicht auch Quecksilber aus der Erweiterung entleert wird.

Im Interesse einer bequemen Ablesung ist von Anfang an eine Milchglasskala verwendet und beibehalten worden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass ein schnellerer Temperaturausgleich und sicherere Einstellung mittels eines Stabthermometers, wie es in Frankreich noch jetzt vorgezogen wird, zu erreichen sein würde. Besonders bedenklich erscheint es, dass nach Fig. 18 bis 21 der obere Teil des breiten Quecksilbergefässes mit der Luftschicht der Thermometerröhre in direkter Berührung steht. Es wird beim Erhitzen über Zimmertemperatur ständig wärmere Luft von der obern Wandung des Quecksilbergefässes längs der Kapillare aufsteigen und nach dem Abkühlen wieder zurückfallen. Der Ausweg, den ganzen Thermometerhals aus massivem Glas zu fertigen, war wegen der geringern Widerstandsfähigkeit und des grössern Gewichtes des untern Thermometerteiles nicht vorteilhaft, dagegen hat sich das zuerst von C. Richter ausgeführte Einfügen eines kurzen massiven Glasteiles zwischen das Thermometergefäss und den aus Glasrohr bestehenden obern Halsteil des Thermometers durchaus bewährt (Fig. 25). Der untere Teil solcher Thermometer ist weder durch Schwere einem leichtern Abbrechen ausgesetzt, noch verträgt er plötzliche Temperaturänderungen weniger gut. Bei mehrfachen Versuchen, welche Wiebe und Grützmacher an einem von C. Richter zur Verfügung gestellten, allerdings gut gekühlten Probeinstrument (ohne Quecksilber!) anstellten, konnte dieses ohne Bedenken von 0° direkt in Wasserdampf und nach längerer Erhitzung auf 100° wieder direkt in Eis gesteckt werden. Die Einrichtung kommt vornehmlich für höhere Temperaturen (Siedethermometer) in Betracht, da unter Zimmertemperatur über dem Hauptgefäss eine kältere, schwerere, stagnierende Luft vorhanden ist.

Will man den Thermometerhals mit Niveauskala versehen (Fig. 21), so beschränkt man die Luftzirkulation mittels eines Asbestpfropfens (Fig. 26, *a* oder Fig. 27 s. u.).

Bei den Handelsthermometern finden sich Hauptgefässe von 8·5 mm bis 13 mm äusserer Weite und 19 bis 26 mm Länge.

Um eine weitere Kapillare nehmen zu können, welche eine leichtere Einstellung und Bewegung des Quecksilberfadens gestattet, wird man geneigt sein, ein so grosses Quecksilbergefäss zu nehmen, als die Rücksicht auf Substanzmenge, Weite des Gefrier- oder Siederohrs und Handlichkeit nicht dagegen spricht.

Zur Herstellung sämtlicher Thermometer diente Jenaer Thermometerglas. Zunächst verwandte F. O. R. Götze die Marke 16, III. Als später die widerstandsfähigere Marke 59, III in den Handel gebracht wurde, ist von C. Richter diese Sorte trotz der etwas schwerern Verarbeitbarkeit benutzt worden. Dabei ergab sich aber der Nachteil, dass das Quecksilber in den Kapillaren sich nicht so leicht bewegt und leichter zerreisst. Nach den Beobachtungen von C. Richter hat es den Anschein, als ob aus dem Glase beim Glühen sich eine Spur fester Substanz verflüchtigte und als Sublimat in der Nähe der erhitzten Stelle ablagere, womit die erwähnten Erscheinungen in Zusammenhang stehen könnten. Nach vielen Versuchen ist es zwar dem Genannten gelungen, diesen bei Glas 59, III auftretenden Übelstand zu vermeiden, aber im allgemeinen wird jetzt wieder für meine Thermometer zweckmässig die Marke 16, III verwendet.



Fig. 25.
Massives Glasstück über dem Hauptgefäss.



Fig. 26.
Glasstücke mit Asbestpfropfen *a*.

Für den Gebrauch im Laboratorium erscheint es geboten, die Dimensionen der Thermometer nicht über ein gewisses Mass hinausgehen zu lassen. Die handlichern Formen weisen Gesamtlängen von 43—50 cm auf. Ein über 57 cm langes Instrument ist schon recht unbequem. Der äussere Durchmesser variiert von 10—14 mm. In der Regel wird man mit wenigen Graden Skala auskommen.

Im Interesse eines bequemen Ablesens werden bei:

$^1/_{100}$ Gradteilung für 1 Grad 50 mm[1])

[1]) Bei der ausnahmsweise verwandten $^1/_{500}$-Gradteilung betrug die Länge von 1 Grad = 170 mm; die Skala umfasste 1·2 Grade.

$^1/_{50}$ Gradteilung für 1 Grad 30 mm,
$^1/_{20}$ „ „ „ „ 20 „
Länge angenommen.

Eine Skala von 160 mm Länge würde demnach:

bei $^1/_{100}$ Grad 3·2 Grad
„ $^1/_{50}$ „ 5·3 „
„ $^1/_{20}$ „ 8·0 „

umfassen.

Der untere Teil des Thermometers, vom Nullpunkt der Skala ab gerechnet, hat sich nach der Länge des Gefrier-, bzw. Siedegefässes zu richten. Das zuletzt angegebene Gefrierrohr ist auf ein Thermometer berechnet, dessen unterer Teil von 0° ab 23 cm beträgt, wodurch ein genügend tiefes Einsenken in die Kühlmischung ermöglicht wird. Bei dem neuern Siedegefäss braucht die Länge des untern Thermometerstiels nur 20 cm zu betragen, es kann aber auch ohne Schaden einige Zentimeter länger sein. Ein längeres Siedegefäss zu nehmen, würde bedingen, dass die Dämpfe einen grössern Weg bis zum Dampfeinleitungsrohr und Kühler zurückzulegen hätten.

Zu Gefrierversuchen haben sich Thermometer mit weiterm und längerm Quecksilbergefäss eingebürgert (Fig. 19), welche gewöhnlich $^1/_{100}$ Gradteilung besitzen; zu Siedeversuchen, wo es darauf ankommt, dass der Versuch rasch, wenn auch mit etwas minderer Genauigkeit erledigt wird, und das Thermometer bei steigendem und fallendem Faden sichere Werte liefert (Dampfstrommethode), werden Thermometer mit kleinern Gefässen (Fig. 25) und $^1/_{50}$ oder $^1/_{20}$ Gradteilung vorgezogen. Zur bequemen Ablesung werden zweckmässig alle Zehntelgrade mit Ziffern versehen.

Für die Praxis des Laboratoriums ist immer darauf zu achten, dass der Durchmesser des Thermometers von unten nach oben gleichbleibt oder doch nur grösser wird; wäre z. B. das Quecksilbergefäss weiter als der Thermometerhals, so würde ein Kork, durch welchen das Thermometergefäss geführt ist, auf dem Hals nicht festsitzen. Beim Gebrauch des Thermometers ist es nicht von wesentlichem Belang, ob man die Milchglasskala mit Glaswolle oder Asbest am untern Ende (Fig. 27), bzw. Kork und Metallkapsel am obern Ende (Fig. 28) befestigt, oder ob man die Befestigung mit Glasstützen (Fig. 29 und 30) und den Verschluss des Thermometers mit Glashaube (Fig. 31) wählt. Glaswolle und Asbest können sich leichter lockern und die übrigen Teile des Thermometers mit Fasern verunreinigen. Die Fuesssche Befestigung (Fig. 30 und 31) erweckt bei der Handhabung den Anschein grösserer

Zerbrechlichkeit und bedingt eine Verlängerung des obern Teils des Thermometers.

Bei der Wahl eines Instruments für den Laboratoriumsgebrauch muss man sich gegenwärtig halten, dass ein Thermometer von geringern Dimensionen gewöhnlich allgemeinere Verwendung finden kann, und auch wegen seiner grössern Handlichkeit dem Zerbrechen weniger ausgesetzt ist. Auch ist es meist zwecklos, bei Versuchen eine über 5% hinausgehende Genauigkeit anzustreben.

Statt einer genauen Prüfung des Gradwertes, welche, wie eingangs erwähnt wurde, in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für verschiedene Temperaturen ausgeführt wird, genügt für die gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungen des Laboratoriums vielfach die kontrollweise Ermittlung einiger Gefrierpunktserniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen mit Substanzen von bekanntem Molekulargewicht.

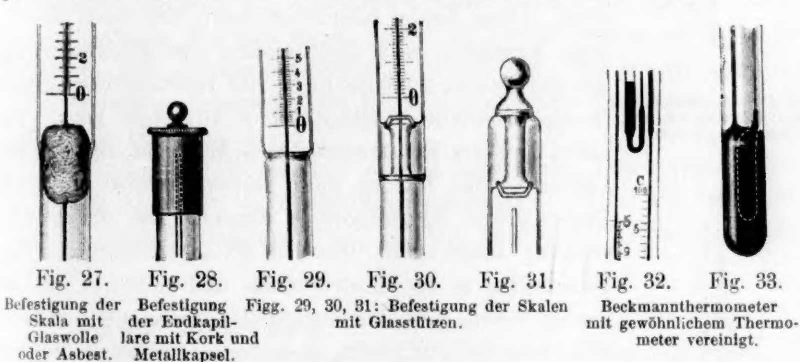


Fig. 27. Befestigung der Skala mit Glaswolle oder Asbest.

Fig. 28. Befestigung der Endkapillare mit Kork und Metallkapsel.

Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31. Figg. 29, 30, 31: Befestigung der Skalen mit Glasstützen.

Fig. 32. Fig. 33. Beckmannthermometer mit gewöhnlichem Thermometer vereinigt.

Als ein Glasbläserkunststück sei noch ein Instrument erwähnt, bei welchem in das Quecksilbergefäss meines Thermometers das Gefäss eines die wahren Temperaturen zeigenden Thermometers eingeschmolzen ist. Das untere Ende und der obere Skalenteil des Thermometers, von Dr. Siebert und Kühn, in Fig. 32 und 33 abgebildet.

Neuerdings ist auch versucht worden, unter Mitverwendung der Einrichtung des Überlaufthermometers von Cavendish und andern zu Verbesserungen zu gelangen. Als ich für meine Versuche in siedender Schwefelsäure ein variables Thermometer mit Stickstofffüllung anstrebte, haben Dr. Siebert und Kühn das in Fig. 34 abgebildete Thermometer mit Hilfsskala hergestellt. Um einem Zerbrechen bei energischem Abschleudern zu begegnen, wurde ein Stabthermometer gewählt. Dasselbe führt allerdings beim gewöhnlichen Ablesen wegen der Parallaxe leichter

zu Fehlern. Im luftleeren Zustande konnte das Instrument nicht gebraucht werden, weil das Quecksilber im obern Teile des Reservegefässes nicht hängen blieb und dadurch ein Zurückbringen des Metalls in das Hauptgefäss unausführbar wurde. Stickstofffüllung wird man nur, wenn absolut nötig, verwenden, weil nach Entleeren von Quecksilber in das Reservegefäss das Gas leicht in das Hauptgefäss übertritt.

Fig. 34.
Überlaufthermometer mit Stickstofffüllung für hohe Temperaturen.

Die seitherigen Überlaufthermometer besitzen noch folgende Nachteile. Das aus der Kapillare austretende Quecksilber fällt tropfenweise ab und sammelt sich am Boden des Reservegefässes. Dadurch wird einerseits leicht Luft abgefangen und die Herstellung luftfreier Thermometer erschwert, anderseits sind durch das Abfallen Unbequemlichkeiten beim Experimentieren bedingt. Diese Fehler fallen fort, wenn man nach Fig. 35 zum Ausziehen und Zuschmelzen des Thermometers, wie bei meiner Schleifenform, das Reservegefäss unten in eine seitliche Endkapillare *b* ausgehen lässt, den obern Teil des Reservegefässes *a* abrundet, die Hauptkapillare *c* bis fast an diese Rundung führt und das Reservegefäss engzylindrisch nimmt. Bei dieser Anordnung steigt, ganz wie bei der Schleifenform, das Quecksilber in das Reservegefäss und sammelt sich in dessen oberm Teil, die eventuell vorhandene Luft vor sich herschiebend, tritt aber beim Abkühlen wieder völlig in die Hauptkapillare zurück. Bei einem von F. O. R. Götze gefertigten luftleeren Instrument tritt ein unbeabsichtigtes Abfallen des Quecksilbers nicht ein, auch lässt sich die ganze, aus der Hauptkapillare ausgetretene Metallmenge bequem abklopfen.



Fig. 35.
Evakuiertes Beckmann-Thermometer m. Kapillare im Reservegefäss.

Gegenüber der frühern Schleifenform, Fig. 8, hat das Reservegefäss mit Innenkapillare den Vorteil, dass der letzte bogenförmige Teil, *cd*, der Hauptkapillare, worin am ehesten etwas Quecksilber haften bleibt, fortfällt, dagegen den Nachteil, dass durch die Verengerung des Reservegefässes die Überführung kleiner Mengen Quecksilber in die Kapillare erschwert wird. Je enger man das Reservegefäss wählt, desto notwendiger wird eine Hilfsteilung. Dieselbe lässt sich natürlich auch hier leicht anbringen.

Alle Vorzüge in einem Instrument zu vereinigen, würde erst möglich sein, wenn die von den Firmen F. O. R. Götze[1]), C. Richter[2]), Dr. Siebert und Kühn[3]) angemeldeten Gebrauchsmuster erledigt sind. So sehr auch einem Industriellen zu gönnen ist, die bei Versuchen geopferte Zeit durch einen materiellen Erfolg kompensiert zu sehen, würde mit einer freien Konkurrenz dem wissenschaftlichen Interesse oft mehr gedient sein.

Bezüglich einer ungünstigen Beurteilung meiner Thermometer von W. Landsberger[4]) und von H. Zickel[5]) habe ich bereits[6]) nachgewiesen, dass sie der Berechtigung entbehrt.

Selbstredend bietet das Instrument gegenüber den gewöhnlichen Thermometern mit fester Einstellung nur da Vorteile, wo man, wie bei der Bestimmung von Molekulargewichten in chemischen Laboratorien, bald bei höhern, bald bei niedrigern Temperaturen kleine Temperaturdifferenzen messen will. In diesen Fällen leistet ein einziges Instrument dasselbe, wie eine ganze Serie von Thermometern mit fester Einstellung. Bei gleicher Qualität muss aber eine Serie bei weitem teurer sein, da meine Reservegefässe keine nennenswerte Verteuerung des Instruments bedingen.

In bezug auf die Teilung ist man bei meinem Thermometer keineswegs an $^1/_{100}$ oder $^1/_{50}$ Gradteilung gebunden. Schon seit langer Zeit werden auch Thermometer mit $^1/_{500}$ wie auch mit $^1/_{20}$ Gradteilung hergestellt.

---

[1]) Leipzig, Härtelstrasse 4.

[2]) Berlin N., Johannisstrasse 14/15.

[3]) Cassel, Hohenzollernstrasse.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 463 (1898).

[5]) Lehrbuch der klinischen Osmologie nebst ausführlicher Anweisung zur kryoskopischen Technik. Festschrift Berlin 1902.

[6]) Diese Zeitschr. **40**, 142. 1902 und **44**, 193. 1903.

Leipzig, Laboratorium für angewandte Chemie,
Brüderstrasse 34.

Dicke und Spannung der Kapillarschicht.

Von

G. Bakker.

(Mit 8 Figuren im Text.)

§ 1. Die Beobachtungen von Reinold und Rücker an dünnen Flüssigkeitslamellen.

Wenn Flüssigkeitslamellen, wie eine Ölschicht auf Wasser oder eine Seifenlösung in einem Drahtrechteck usw., immer dünner und dünner werden, so entstehen bekanntlich in der glänzenden Haut auf einmal an ihrer dünnsten Stelle runde schwarze Flecken, die wie runde Löcher aussehen. Diese Löcher vergrössern sich und vereinigen sich miteinander, so dass es schliesslich den Anschein hat, als ob zwischen den Teilen der Seifenwasserlamelle leere Zwischenräume entstanden wären. Reinold und Rücker[1]) haben nun über die Dicke von Seifenwasserlamellen auch an ihrer dünnsten Stelle Messungen angestellt. Sie machten die Lamelle dadurch haltbar und konstant, dass sie dieselbe in einem geschlossenen Gefäss entstehen liessen, in welchem die Luft mit Wasserdampf gesättigt war. In dem Gefäss war eine Stange verschiebbar angebracht, die zwei Goldnadeln nahe beieinander trug. Die Goldnadeln waren voneinander elektrisch isoliert und jede durch einen Kupferdraht mit einer Klemmschraube verbunden. Legte man nun die Goldnadeln an irgend einen Teil der Lamelle, so konnte man den elektrischen Leitungswiderstand des Stückes zwischen den Goldnadeln messen. Es zeigte sich, wie zu erwarten war, dass der Leitungswiderstand umgekehrt proportional der Dicke der Lamelle war. Sie untersuchten so auch den schwarzen Fleck und fanden hier den Leitungswiderstand beträchtlich höher, als im sichtbaren Teil der Lamelle.

Berechneten sie nun die Dicke der von ihnen untersuchten unsichtbaren Lamelle unter der Voraussetzung, dass auch hier noch Widerstand und Dicke proportional sind, so fanden sie rund 10 $\mu\mu$[2]), während der dünnste Teil der sichtbaren Lamelle rund etwa 50 $\mu\mu$

[1]) Phil. trans. **177**, part 11, 627 (1886).

[2]) $\mu\mu$ = Millimicron = 10^{-7} cm.

Dicke hatte. Ähnliche Resultate fanden sie auch durch eine besonders ausgedachte optische Methode. Die scharfe Begrenzung der schwarzen Flecken ist deshalb, wie zu erwarten war, die Folge einer plötzlichen Änderung der Dicke der Kapillarschicht.

Ich wünsche hier zu zeigen, dass diese Beobachtungen im Einklang sind mit einer Theorie der Kapillarschicht unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung, wie es die Theorie von van der Waals[1]) ist, und dass sie gewissermassen als eine Folge der Andrews- van der Waalsschen Theorie der Isothermen betrachtet werden können.

Denken wir uns z. B. zwei lange, schmale Streifen aus einem leichten, festen Stoff verfertigt. Verbinden wir diese Streifen durch eine Flüssigkeitslamelle, und sei Fig. 1 ein Durchschnitt normal zu der Oberfläche der Lamelle und zu den Streifen. Die beiden Streifen, verbunden durch die Flüssigkeitslamelle, können als System für sich nicht im Gleichgewicht sein. Wir müssen auf die Streifen gleiche Kräfte nach aussen einwirken lassen; dann sind diese Kräfte, als zweifache Kräfte, gleich und entgegengesetzt der zweifachen Oberflächenspannung. Die Lamelle denken wir uns in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf.

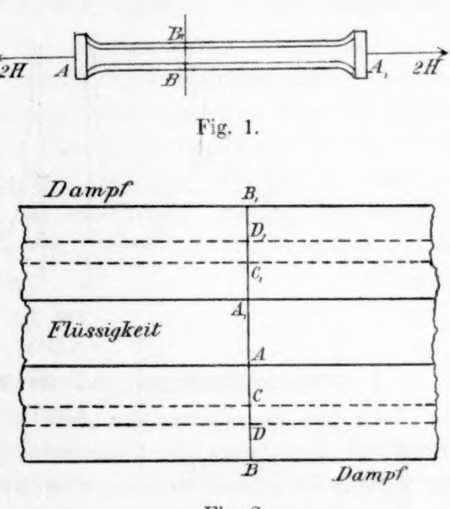


Fig. 1.

Fig. 2.

Wenn Fig. 2 einen Teil der Flüssigkeitslamelle darstellt (in vergrössertem Massstab), und die Lamelle genügend dick ist, so haben wir zwischen den Kapillarschichten AB und $A_1 B_1$ Flüssigkeit und sowohl zwischen A und B wie zwischen $A_1 B_1$ eine stetige Änderung der Dichte. Oberhalb B_1 ist Dampf und ebenso unterhalb B. Ziehen wir nun die Lamelle mehr und mehr aus, so wird sie immer dünner. Ist noch genügend Flüssigkeit zwischen A und A_1, so hat man also unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung zwischen A und B und ebenso zwischen A_1 und B_1 (siehe auch Fig. 3) alle Phasen der theoretischen Isotherme zwischen A und B und A_1 und B_1 und deshalb auch die

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 657—725 (1894).

Phasen, welche für sich allein labil sein würden. Gewissermassen sind also die zwei Kapillarschichten AB und $A_1 B_1$ nur im Gleichgewicht unter der Stütze der homogenen stabilen Flüssigkeitsphase zwischen A und A_1 (Fig. 2) und alles dessen, was ausserhalb D und D_1 liegt. Denken wir uns nun, dass die Lamelle noch dünner wird[1]), so sollen schliesslich die labilen Phasen (Punkte C und C_1, Fig. 3) einander berühren, und es ist wahrscheinlich, dass die Lamelle zusammenstürzt, um eine neue Gleichgewichtslage zu erhalten; da aber diese neue Lamelle nicht vollständig ist, und die Phasen zwischen CD und $C_1 D_1$ (Fig. 3) nicht enthält, so wird sie plötzlich dünner. Nun ist es sehr gut möglich, dass schon bei ungenügender Quantität Flüssigkeit zwischen A und A_1 die Lamelle zusammenstürzt, und ihre Dicke plötzlich ändert, aber ich glaube doch gezeigt zu haben, dass man bei allmählicher Verminderung der Dicke einer Kapillarschicht die Erscheinung der schwarzen Flecken aus der Theorie voraussagen kann. Ist diese Auffassung richtig, so liegt die zweifache Dicke der Kapillarschicht einer Seifenlösung bei gewöhnlichen Temperaturen zwischen $10\,\mu\mu$ und $50\,\mu\mu$. Bedeutet h die Dicke der Kapillarschicht, so gilt demgemäss:

$$25\,\mu\mu > h > 5\,\mu\mu. \qquad (1)$$

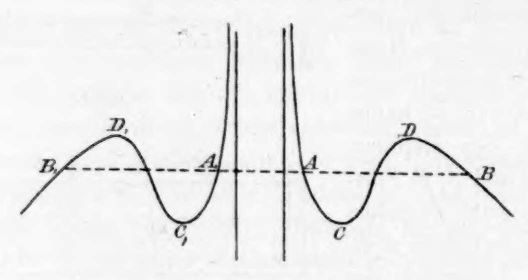


Fig. 3.

§ 2. Werte für h von van der Waals und Lord Kelvin.

Van der Waals war der erste, welcher die Grössenordnung der Dicke der Kapillarschicht theoretisch berechnete[2]). Der obige Wert für Wasser ist grösser wie der van der Waalssche, denn van der Waals berechnete (als Grössenordnung):

$$h = 0{\cdot}15\,\mu\mu.$$

[1]) Wir denken uns den Prozess umkehrbar ausgeführt. Ist noch genügend Flüssigkeit zwischen A und A_1, wie wir im Anfang voraussetzen, so können die labilen Phasen zwischen $C\,D$ und $C_1\,D_1$ bestehen bleiben.

[2]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes I, (2. Aufl.) 1899, S. 114.

Van der Waals beabsichtigte aber nur, einen Näherungswert der Grössenordnung für h zu geben, und qualitate qua ist also die Übereinstimmung der beide Werte genügend. Van der Waals stellte sich auf den Standpunkt von Laplace und nahm an, dass die Dichte der Kapillarschicht von der Dichte im Innern der Flüssigkeit nicht verschieden wäre. Jetzt wissen wir, dass gerade die Änderung der Dichte in der Kapillarschicht als Ursache der Kapillarspannung betrachtet werden kann. Übrigens ist es leicht zu zeigen, dass der Wert für h bei höhern Temperaturen grösser sein muss als der van der Waalssche[1]). Wenn H die Kapillarkonstante von Laplace und K der Laplacesche Molekulardruck bedeutet, so fand van der Waals für die Grössenordnung der Dicke der Kapillarschicht:

$$h = \frac{H}{K}, \tag{2}$$

wo: $K = a\varrho_1^2$, wenn ϱ_1 die Dichte der Flüssigkeit darstellt.

Wir wollen nun auf thermodynamischem Wege zeigen, dass man setzen kann:

$$h > \theta \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}, \tag{3}$$

wenn wieder a die Konstante des Laplaceschen Ausdrucks für den Molekulardruck bedeutet (und deshalb die Temperaturfunktion der van der Waalsschen Zustandsgleichung) und ϱ_1 und ϱ_2, bzw. die Dichten der flüssigen und dampfförmigen Phasen, während θ eine Zahl $> 1/2$ ist.

Da $\varrho_1^2 - \varrho_2^2 < \varrho_1^2$ und deshalb auch $a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2) < K$, sieht man aus der Ungleichung (3), dass bei sehr hohen Temperaturen der Wert (2) sehr verschieden sein kann von dem durch den Ausdruck in der Ungleichung (3) gegebenen Wert.

Um die Ungleichung (3) zu beweisen, denken wir uns ein Gefäss (Fig. 4), in dem sich die Flüssigkeit befindet, allein in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Durch zwei Kolben P und Q kann die Flüssigkeitsoberfläche AB vergrössert werden, ohne das Volumen des Gefässes zu ändern. Wir denken uns den Prozess isotherm und umkehrbar ausgeführt.

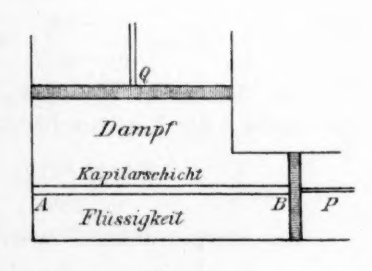


Fig. 4.

[1]) Früher habe ich gezeigt, dass die spätere Berechnung von Lord Kelvin im Wesen dieselbe ist wie die van der Waalssche.

Die mechanische Wärmetheorie gibt:

$$Td\eta = d\varepsilon - Hds, \tag{4}$$

wo ds die Vergrösserung der Flüssigkeitsoberfläche darstellt, während ε und η sich auf die ganze Masse beziehen. Die Kapillarschicht AB zieht den Kolben P nach innen.

Der Prozess kann einfach so interpretiert werden, als hätten die beiden homogenen Phasen (der Flüssigkeit und des Dampfes) eine Quantität Materie zur Bildung der Kapillarschicht hergegeben. Ist die Oberfläche AB um eine Einheit vergrössert, so ist $d\varepsilon$ die Energie, welche die Materie in der Kapillarschicht mehr besitzt als in den homogenen Phasen. Nennen wir mit Gibbs diese Grösse ε_S, und sei $T\eta_S$ die entsprechende Grösse für die Entropie, so gibt Gleichung (4):

$$H = \varepsilon_S - T\eta_S \tag{5}$$

oder: die Kapillarkonstante von Laplace ist die Differenz zwischen der freien Energie der Kapillarschicht und der bzw. Grösse der homogenen Phasen, welche die Schicht gebildet haben.

Zur Berechnung von ε_S konstruieren wir eine Ebene in der Kapillarschicht parallel der Oberfläche der Kapillarschicht, nicht, wie Gibbs, in einem willkürlichen Abstand von der Oberfläche, aber so, dass, wenn man die homogenen Phasen fortsetzte bis zu dieser Ebene (die Kapillarschicht denken wir uns also einen Augenblick weggenommen), die ganze Masse des betrachteten Körpers keine Änderung erleiden würde. Ist nun m die Masse der Kapillarschicht[1]), so hat man deshalb, wenn h die Dicke der Kapillarschicht und h' der Abstand zwischen der konstruierten Ebene und der homogenen Flüssigkeitsphase darstellt:

$$h'\varrho_1 + (h - h')\varrho_2 = m$$

oder:

$$h' = \frac{m - h\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad \text{und:} \quad h - h' = \frac{h\varrho_1 - m}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Die Massen der flüssigen, bzw. dampfförmigen Phase, welche für die Bildung der Kapillarschicht nötig sind, werden also:

$$\frac{m\varrho_1 - h\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad \text{und:} \quad \frac{h\varrho_1\varrho_2 - m\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Die Energie dieser Phasen war deshalb:

$$\frac{m\varrho_1 - h\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}\varepsilon_1 + \frac{h\varrho_1\varrho_2 - m\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}\varepsilon_2 \tag{6}$$

oder, da $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ die innere Verdampfungswärme r darstellt:

---

[1]) Pro Einheit der Oberfläche.

$$\frac{m(\varrho_1 \varepsilon_1 - \varrho_2 \varepsilon_2)}{\varrho_1 - \varrho_2} + h\frac{r}{u}.$$

Ist nun weiter E die Energie der Kapillarschicht, so hat man also:

$$\varepsilon_S = E - \frac{m(\varrho_1 \varepsilon_1 - \varrho_2 \varepsilon_2)}{\varrho_1 - \varrho_2} - h\frac{r}{u}.$$

Nun ist:

$$\varepsilon_S = H - T\frac{dH}{dT}$$

und deshalb:

$$E = H - T\frac{dH}{dT} + \frac{m(\varrho_1 \varepsilon_1 - \varrho_2 \varepsilon_2)}{\varrho_1 - \varrho_2} + h\frac{r}{u} \tag{7}$$

und:

$$E - m\varepsilon_1 = H - T\frac{dH}{dT} + \frac{m(v - v_1)}{u} r, \tag{8}$$

wenn v das spezifische Volumen der Kapillarschicht ist[1]).

Nun ist: $mr > E - m\varepsilon_1$ und: $v > v_1$.

Also:

$$m > \frac{H - T\dfrac{dH}{dT}}{r}.$$

Weiter ist für die innere Verdampfungswärme[2]):

$$r = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)(\varrho_1 - \varrho_2),$$

und ist $m = h\varrho$, wo ϱ die mittlere Dichte der Kapillarschicht darstellt. Deshalb:

$$h\varrho > \frac{1 - \dfrac{T}{H}\dfrac{dH}{dT}}{1 - \dfrac{T}{a}\dfrac{da}{dT}} \cdot \frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)},$$

oder da $\varrho_1 + \varrho_2 > \varrho$:

$$h > \frac{1 - \dfrac{T}{H}\dfrac{dH}{dT}}{1 - \dfrac{T}{a}\dfrac{da}{dT}} \cdot \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}. \tag{9a}$$

Für die van der Waalssche Formel:

$$a = a_1 e^{1 - \frac{T}{T_x}} \qquad \{a_1 = \text{Konstante}\}$$

wird:

$$1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dT} = 1 + \frac{T}{T_x},$$

während für nicht allzuhohe Temperaturen H als eine abnehmende

---

[1]) Volumen der Einheit der Masse.

[2]) Diese Zeitchr. **12**, 283 (1893).

lineare Funktion der Temperatur betrachtet werden kann; es gilt also:

$$1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dT} = \frac{1}{1 - \frac{T}{T_x}}.$$

Wenn wir deshalb mit van der Waals $\frac{T}{T_x}$ durch m ersetzen:

$$h > \frac{m}{1 - m^2}\frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}. \tag{9b}$$

Für $m \geqq 0{\cdot}61$ also: $h > \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}$.

Es ist nicht überflüssig zu bemerken, dass für Temperaturen, welche nicht weit von der kritischen Temperatur entfernt sind, der Koeffizient $\frac{m}{1 - m^2}$ beträchtliche Werte erhalten kann.

Da weiter ϱ_1 und ϱ_2 bei Erhöhung der Temperatur sich immer weniger unterscheiden, so muss der Wert von h beträchtlich grösser sein können, als er durch den Ausdruck:

$$h = \frac{H}{a\varrho_1^2} = \frac{H}{K}$$

gegeben wird.

In der Nähe der kritischen Temperatur fand van der Waals[1]) in seiner Theorie der Kapillarität für die Laplacesche Konstante:

$$H = A(1 - m)^{3/2}, \tag{10}$$

wo A eine Konstante bedeutet. Also:

$$1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dT} = \frac{2 + m}{2(1 - m)},$$

und die Ungleichung (9a) ergibt:

$$h > \frac{m(m + 2)}{2(1 - m^2)} \cdot \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}. \tag{11}$$

Für Wasser findet man für 1° unterhalb der kritischen Temperatur 412°:

$$h > 500 \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. $m = 2/5$, würde man gefunden haben:

[1]) Während die Voraussetzungen und Vernachlässigungen von van der Waals in seiner Theorie der Kapillarität im allgemeinen nicht gestattet sind, so sind doch in der Nähe der kritischen Temperatur seine Voraussetzungen am ehesten erfüllt, so dass die Formel (10) erkennen lässt, wie die H-Kurve bei der kritischen Temperatur endet.

$$h > 0{\cdot}57 \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}.$$

Bei dieser Temperatur kann man aber ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigen, und man erhält:

$$h > 0{\cdot}57 \frac{H}{K}. \tag{12}$$

Während also der Wert von h bei niedriger Temperatur mit dem van der Waalsschen zusammenfallen kann, so sehen wir, dass bei höhern Temperaturen die Differenzen zwischen den Werten aus (9) und (2) zu gross werden.

§ 3. Formel für die Dicke h der Kapillarschicht.

Ist der Radius der sogenannten Wirkungssphäre der Molekularkräfte gross im Verhältnis zum Molekulardurchmesser[1]), so dass als Potentialfunktion der Kräfte zwischen den Volumenelementen (Kapillarkräfte) die Funktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

aufzustellen ist, so findet man für die Länge h einer Strecke, welche die Dicke der Kapillarschicht darstellen kann, die Ausdrücke[2]):

$$h = \frac{6}{5\pi f}\frac{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H} \quad \text{(13a)} \quad \text{und:} \quad h = \frac{H}{p_1 - p}, \quad \text{(13b)}$$

wo: f die Konstante der Potentialfunktion: $-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$,

a die Konstante des Laplaceschen Ausdruckes für den Molekulardruck und also die Temperaturfunktion der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

a hängt mit f und λ zusammen durch die Beziehung:

$$a = 2\pi f \lambda^2 \text{ [3])};$$

ϱ_1 die Dichte der flüssigen, homogenen Phase,

ϱ_2 die Dichte der dampfförmigen Phase,

H die Kapillarkonstante von Laplace,

p_1 der Dampfdruck,

p der Druck der (labilen) homogenen Phase im Punkt der Isotherme, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in der flüssigen und dampfförmigen Phase (Punkt F

---

[1]) Diese Zeitschr. **48,** 17 (1904) und **33,** 484 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **48,** 35 (1904).

[3]) van der Waals, Thermodynamische Theorie der Kapillarität.

in Fig. 8, Diese Zeitschr. **48,** 31 (1904)[1]); also: Fläche NHG MNL = Fläche $LFGM$) bedeutet.

Die beiden Formeln (13a) und (13b) ergeben durch Elimination von h:

$$f = \frac{6}{5\pi}(p_1 - p)\frac{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H^2}. \qquad (14a)$$

Hat die Zustandsgleichung die Form:

$$p = Tf(v) - \frac{a}{v^2},$$

wie die van der Waalssche Gleichung, und ist a eine Temperaturfunktion, so hat man für die innere Verdampfungswärme, welche wir durch r darstellen wollen:

$$r = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)(\varrho_1 - \varrho_2)^{2)}.$$

Adoptieren wir für a die van der Waalssche Formel:

$$a = a_1 e^{1 - \frac{T}{T_x}},$$

wo a_1 eine Konstante darstellt, so wird:

$$1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dT} = 1 + \frac{T}{T_x}$$

und also:

$$a(\varrho_1 - \varrho_2) = \frac{r}{1 + \frac{T}{T_x}}. \qquad (15)$$

Durch Substitution in der Formel (14a):

$$f = \frac{6}{5\pi}\frac{p_1 - p}{\left(1 + \frac{T}{T_x}\right)^2}\cdot\frac{r^2}{H^2}. \qquad (14b)$$

Van der Waals fand mit Hilfe seiner Zustandsgleichung[3]) für die Maximaltemperatur, bei der eine Flüssigkeit unter dem Druck Null existieren kann:

$$T = \frac{27}{32}T_x.$$

Die bezügl. Isotherme hat also die Volumenachse als Tangente (Fig. 5) und:

$$\frac{p_1 - p}{p_1} = \frac{SR - FR}{SR} = \frac{SF}{SR}.$$

Dieses Verhältnis hat einen Wert, sagen wir 0·6[4]), so dass:

---

[1]) Siehe unten Fig. 6.

[2]) Diese Zeitschr. **12,** 283 (1893).

[3]) Die Kontinuität usw. I; 105.

[4]) Dieser Wert ist im besten Einklang mit weiter unten gegebenen Berechnungen.

$$f = \frac{6 . 0{\cdot}6}{5\pi} \cdot \frac{1024}{3481} \cdot \frac{p_1 . r^2}{H^2}. \tag{16}$$

{Wie schon oben bemerkt ist, wird für den Punkt F: Fläche $NHGMLN$ = Fläche $LFGML$.}

Für Wasser ist die bezügliche Temperatur $\left(T = \frac{27}{32} T_\varkappa\right)$: 325°. Betrachten wir nun (zwischen 200 und $T_\varkappa = 412$) die Beziehung zwischen r und T als parabolisch, so wird:

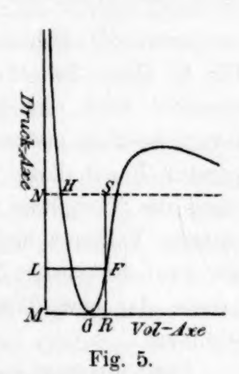


Fig. 5.

$$r^2 = \frac{87}{212} \cdot 417^2 . 981^2 . 10^4 . 425^2 \text{ (erg)}^2.$$

Für Äther ist die bezügl. Temperatur 121·4, und der Dampfdruck wird rund 11 Atmosphären. Da nun die kritischen Drucke von Wasser und Äther sich verhalten wie 5·5 : 1, so hat man also für Wasser rund

$$60 \text{ Atm.} = 61 . 10^6 \text{ (Dynen pro qcm).}$$

Begnügen wir uns mit der linearen Beziehung:

$$H = 75{\cdot}8 - 0{\cdot}152\, t,$$

so wird die Laplacesche Konstante von Wasser bei der bezügl. Temperatur:

$$H = 26.$$

Durch Substitution in Formel (16):

$$f = 7{\cdot}53 . 10^{23}. \tag{17}$$

Die Berechnung des Koeffizienten f für Äther ergibt $\left(\text{für } T = \frac{27}{32} T_\varkappa\right)$:

$$f = \frac{6.0{\cdot}6}{5\pi} \cdot \frac{9{\cdot}8662.10^6.1024}{3481} \cdot \frac{63{\cdot}1^2.981^2.10^4.425^2}{5{\cdot}46^2} = 1{\cdot}54.10^{23}. \tag{18}$$

Berechnet man nun mit Hilfe der Beziehung (14a) unter Voraussetzung, dass f eine Konstante ist, die Temperatur, bei der $p = 0$ wird, folglich Punkt F (Fig. 6)[1]) auf der Volumenachse liegt, und der mittlere Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche Null ist, so findet man für diese Temperatur:

$$T = 0{\cdot}8\, T_\varkappa.$$

Berechnet man nun weiter für diese Temperatur den Koeffizienten f, so ist er wohl etwas kleiner, aber immer von derselben Grössenordnung wie bei $T = \frac{27}{32} T_\varkappa$. Eine Änderung des Verhältnisses $\frac{p_1 - p}{p_1}$

[1]) Man denke sich die Isotherme $HGFK$ so weit nach unten gerückt, dass F auf die Volumenachse gekommen ist.

bei letzterer Temperatur (z. B. statt 0·666 : 0·6) hat wenig Einfluss auf die Temperatur, bei der $p = 0$ wird. Dieses vorläufige Resultat würde sehr gut im Einklang sein mit der van der Waalsschen Berechnung, welche lehrt, dass ungefähr bei $T = \frac{27}{32} T_\varkappa = 0{\cdot}844\, T_\varkappa$[1]) die Isotherme die Volumenachse zur Tangente hat. (Vgl. Fig. 5 oben mit Fig. 8, Diese Zeitschr. **48**, 31 (1904), oder Fig. 6 unten, wobei man versucht wird, die Isotherme $HGFK$ nach der V-Achse rücken zu lassen, so dass erstens G auf diese Achse und bei noch niederer Temperatur F auf diese Achse kommt.) Für Körper, bei denen im Gaszustand das Verhältnis zwischen den spezifischen Wärmen bzw. bei konstantem Volumen und konstantem Druck denselben Wert hat, und die wir gleichförmige Körper nennen wollen, können wir leicht das Verhältnis der bzw. Werte von f bei übereinstimmenden Zuständen bestimmen.

Denn nach van der Waals und Kamerlingh Onnes ist bei übereinstimmenden Temperaturen für solche Körper die Kapillarkonstante H dem Ausdruck: $T_\varkappa(\mu v_\varkappa)^{-2/3}$ proportional, wo $\mu v_\varkappa$ das molekulare kritische Volumen darstellt. Wir schreiben kurz:

$$H = [T_\varkappa(\mu v_\varkappa)^{-2/3}].$$

Gehörigerweise wieder:

$$h = \frac{H}{p_1 - p} = \left[\frac{T_\varkappa(\mu v_\varkappa)^{-2/3}}{p_\varkappa}\right] = \left[\frac{\mu p_\varkappa v_\varkappa (\mu v_\varkappa)^{-2/3}}{p_\varkappa}\right] = [\mu v_\varkappa]^{1/3}.$$

Weiter ist: $$h = \frac{6}{5\pi f} \frac{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H} = \left[\frac{1}{f} \frac{p_\varkappa v_\varkappa}{\mu(\mu v)^{-2/3}}\right].$$

Durch Gleichsetzung:

$$f = \left[\frac{p_\varkappa v_\varkappa}{\mu(\mu v)^{-2/3}} \cdot \frac{1}{(\mu v_\varkappa)^{1/3}}\right] = \left[\frac{T_\varkappa(\mu v_\varkappa)^{1/3}}{\mu^2}\right].$$

Nun ist der Ausdruck für die potentielle Energie zweier Masseinheiten bei einem Abstand r:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}.$$

Für zwei Molekularmassen wird also die potentielle Energie:

$$-f\mu^2 \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r} = \left[\mu^2 \frac{T_\varkappa(\mu v)^{1/3}}{\mu^2} \cdot \frac{1}{\mu v^{1/3}}\right] = [T_\varkappa],$$

---

[1]) Da die Grösse b der van der Waalsschen Zustandsgleichung keine Konstante, aber eine Volumen- (und Temperatur-)funktion ist, so muss man diesen Wert als eine Annäherung betrachten.

und deshalb ist die potentielle Energie zweier Molekularmassen bei übereinstimmenden Abständen {gleichen Vielfachen von $(\mu v)^{1/3}$} und übereinstimmenden Zuständen der kritischen Temperatur proportional; ein Satz, welcher auch als besonderer Fall eines allgemeinen betrachtet werden kann, welcher besagt, dass für gleichförmige Körper ähnliche Energien sich verhalten wie ihre kritischen Temperaturen[1]).

§ 4. Spannungen in der Kapillarschicht.

Kehren wir zum § 1. zurück, und betrachten wir wieder die Flüssigkeitslamelle in Fig. 1. Für niedrige Temperaturen lässt sich dann leicht zeigen, dass parallel der Oberfläche der Lamelle in den Kapillarschichten[2]) grosse negative Spannungen oder Drucke herrschen müssen. Denken wir z. B. an Wasser bei 0°, wo der Dampfdruck bei unserer Betrachtung vernachlässigt werden kann. Der Teil der Lamelle rechts von einer Ebene BB_1 senkrecht auf AA_1 ist im Gleichgewicht mit einer äussern Kraft bei A_1, welche wir als die zweifache Kapillartension messen, und die Wirkung der Lamelle links von BB_1 auf den betrachteten Teil. Zwischen den zwei Kapillarschichten, welche die Lamelle begrenzen, ist der Druck dem äussern Druck gleich. Wenn also der Dampfdruck bei 0° vernachlässigt wird, so ist auch der Druck zwischen den Kapillarschichten Null. Das heisst: Kohäsion und thermischer Druck sind im Innern der Lamelle zwischen den Kapillarschichten einander entgegengesetzt gleich. In jeder der zwei Kapillarschichten muss deshalb eine von rechts nach links gerichtete Kraftwirkung sein, welche der Kraft H das Gleichgewicht hält. Da diese Kraft in bezug auf den betrachteten Teil der Lamelle (zwischen BB_1 und A_1) nach aussen gerichtet ist, muss sie als ein negativer Druck aufgefasst werden, was einfach sagt, dass die Kohäsion grösser ist als der thermische Druck.

Nennen wir diesen negativen Druck pro Einheit der betrachteten Oberfläche (senkrecht auf AA_1) p_2[3]) und die Dicke der Kapillarschicht h, so hat man also als Bedingung für das Gleichgewicht:

$$2\int_1^2 p_2\,dh + 2H = 0,$$

oder:

$$H = -\int_1^2 p_2\,dh.$$

---

[1]) Siehe z. B. Diese Zeitschr. **21**, 133 (1896).

[2]) Welche die Lamelle oben und unten begrenzen.

[3]) p_2 muss deshalb als positiv betrachtet werden, wenn er von links nach rechts gerichtet ist.

Nennt man p den mittlern Druck parallel der Oberfläche der Kapillarschicht, so hat man also:

$$p = -\frac{H}{h}.$$

Für Wasser ist $H = 76$ (Erg), während für Seifenlösung h zwischen 5 und 25 $\mu\mu$ liegt. Wählen wir also: $h = 10\,\mu\mu = 10^{-6}$ cm, so gibt die Berechnung:

$$p = -\frac{76}{10^{-6}} = -76 \,.\, 10^{-6} \text{ Dynen pro qcm},$$

oder rund: -76 Atmosphären.

Da die schwarzen Flecken (wenigstens dauernd kürzere Zeit) im Gleichgewicht sind mit den dickern Teilen der Lamelle, und die Dicke der schwarzen Flecken nach den Messungen von Reinold und Rücker 5 $\mu\mu$ oder kleiner ist, so können in den schwarzen Flecken einer Seifenlösungslamelle negative Drucke von -150 Atmosphären und mehr bestehen.

Bei Erhöhung der Temperatur kann der Dampfdruck nicht mehr vernachlässigt werden, und da dieser Druck bei A_1 von rechts nach links wirkt (Fig. 1), so haben wir jetzt:

$$2\int_1^2 p_2\,dh - 2p_1 h + 2H = 0$$

oder:

$$h = \frac{H}{p_1 - p},$$

und das ist wieder Gleichung (13b). Aus den Gleichungen (13a) und (13b) haben wir (14a) erhalten; oder:

$$p_1 - p = \frac{5\pi f}{6}\left[\frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)}\right]^2, \tag{19}$$

und in dieser Gleichung kann nun p beliebig betrachtet werden als der mittlere Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche oder als der Druck in der labilen Phase im Punkt der Isotherme, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat als in der flüssigen und dampfförmigen Phase (Punkt F in der Fig. 6, unten).

Das Verhältnis $\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2}$ ist der Steighöhe der Flüssigkeit in einer Kapillaren proportional und für Temperaturen nicht in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur hat man durch Beobachtungen bewiesen, dass diese Steighöhe proportional der Temperaturerhöhung abnimmt. Sind also α und β Konstanten, so hat man:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \alpha - \beta t.$$

So fand z. B. Verschaffelt[1]) für die Steighöhe von CO_2 in einer Kapillare, welche einen Radius von 0·0441 mm hatte:

$$\text{Steighöhe} = 26{\cdot}04 - 0{\cdot}825\, t.$$

Nun ist: $\frac{26{\cdot}04}{0{\cdot}825} = 31{\cdot}5$. Setzen wir also nach van der Waals $\frac{T}{T_\varkappa} = m$, so erhalten wir:

$$\text{Steighöhe} = \alpha(1 - m), \tag{20}$$

aber dann auch, wenn $\varkappa$ eine neue Konstante darstellt:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \varkappa(1 - m). \tag{21}$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Beziehung bis zu der kritischen Temperatur erfüllt ist, denn die Theorie der Kapillarität von van der Waals, deren Voraussetzungen in der Nähe der kritischen Temperatur[2]) am ehesten erfüllt sind, gibt in der unmittelbaren Nähe dieser Temperatur:

$$H = H_0((1 - m)^{3/2}, \tag{22}$$

wo H_0 eine Konstante darstellt und weiter:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = 2\beta\varrho_\varkappa (1 - m)^{1/2}, \tag{23}$$

wo wieder β eine Konstante darstellt. Deshalb wird nun auch:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \varkappa(1 - m). \tag{21}$$

Durch Substitution in Formel (19) findet man:

$$p_1 - p = \frac{5\pi f}{6a^2}\varkappa^2(1 - m)^2 \tag{22}$$

Der Koeffizient a des Laplaceschen Ausdruckes für den Molekulardruck könnte völlig genau aus der Zustandsgleichung von van der Waals berechnet werden, wenn die Funktion b dieser Gleichung als Volumen- (und Temperatur-)Funktion bekannt wäre. Da wir hierüber wenig sicheres wissen, setzte ich voraus, dass f und a Konstanten sind[3]) (was für unveränderliche Molekeln zutrifft). Ich setzte also:

$$p_1 - p = \varkappa(1 - m)^2. \tag{23}$$

---

[1]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam (ordentliche Versammlung April 1896).

[2]) Doch müssen wir mit diesen Voraussetzungen vorsichtig sein, da auch H selbst Null zum Grenzwert hat.

[3]) Für die innere Verdampfungswärme haben wir $r = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)(\varrho_1 - \varrho_2)$. Aus dieser Beziehung würden wir also a berechnen können. Leider setzt aber diese Beziehung voraus, dass b eine Volumenfunktion ist, was nicht zutrifft.

Bei der Temperatur $T = \frac{27}{32} T_\varkappa$ war ungefähr (siehe oben Seite 352)

$$\frac{p_1 - p}{p_1} = 0{\cdot}6,$$

und hieraus findet man für Äther:

$$\varkappa = 238,$$

wenn p_1 und p in Atmosphären ausgedrückt werden.

Die Differenz zwischen dem Druck senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht und dem mittlern Druck parallel ihrer Oberfläche wird deshalb für Äther ausgedrückt durch:

$$p_1 - p = 238\,(1 - m)^2. \tag{24}$$

Substituieren wir für den Dampfdruck p_1 die van der Waalssche Formel:
$$p_1 = p_\varkappa . 10^{-3.06 \frac{1-m}{m}},$$
so hat man für den Wert von m[1]), wobei der mittlere Druck p Null wird:
$$p_\varkappa . 10^{-3.06 \frac{1-m}{m}} = 238\,(1 - m)^2.$$

Für Äther ist $p_\varkappa = 35{\cdot}6$ Atmosphären, und man findet leicht:

$$m = 0{\cdot}82.$$

Für diese Temperatur wird nämlich zufolge (24)

$$p_1 = 238 . 0{\cdot}18^2 = 7{\cdot}7 \text{ Atmosphären},$$

während die van der Waalssche Formel:

$$p_1 = p_\varkappa\, 10^{-3.06 \frac{1-m}{m}}$$

$p_1 = 7{\cdot}58$ Atmosphären gibt.

Für Äther gilt $m = 0{\cdot}82 : t = 110{\cdot}7^0$. Die van der Waalssche (empirische) Formel für die Kapillarkonstante H:

$$H = H_0\,(1 - m)^{1.27}$$

und die theoretische Formel (24) für $p_1 - p$ in Formel (13b) substituiert, geben also für die Dicke der Kapillarschicht von Äther:

$$1{\cdot}0133 . 10^6 . h = \frac{H_0\,(1 - m)^{1.27}}{238\,(1 - m)^2} = \frac{H_0}{238\,(1 - m)^{0.73}},$$

und leicht berechnet sich für $m = 0{\cdot}82$ oder $t = 110{\cdot}7^0$:

$$h = 8{\cdot}51\,\mu\mu$$

Für $m = 0{\cdot}626$ oder $t = 20^0$ finde ich weiter:

$$h = 3{\cdot}89\,\mu\mu$$

und, wie man sieht, wird für die kritische Temperatur:

$$\lim h = \infty.$$

---

[1]) $m = \frac{T}{T_\varkappa}$.

Bei $m = 0{\cdot}82$ war $p = 0$, und man hätte auch unmittelbar h berechnen, können aus:

$$h = \frac{\text{Kapillarkonstante}^{1)}}{\text{Dampfdruck}}.$$

Wie oben bemerkt, ist der mittlere Druck p parallel der Oberfläche der Kapillarschicht gleichwertig mit dem Druck einer homogenen Phase, welche korrespondiert mit einem Punkt (F) der theoretischen Isotherme, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie der in den homogenen flüssigen und dampfförmigen Phasen, also:

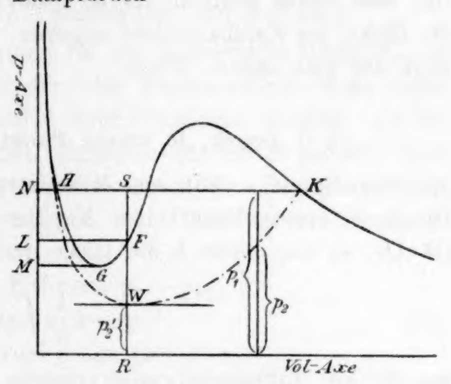


Fig. 6.

Fläche $NHGMLN$ = Fläche $LFGML$ (siehe Fig. 6).

Finden wir also, dass der Punkt F für $m = 0{\cdot}82$ auf der Volumenachse liegt, so ist das im guten Einklang mit der Berechnung von van der Waals, welche lehrt, dass für $m = \frac{27}{32} = 0{\cdot}844$ die Volumenachse die Isotherme tangiert (Punkt G ist also auf der Volumenachse zu denken).

Für alle Körper, die mit Äther gleichförmig sind, findet man leicht die Dicke der Kapillarschicht durch die Bemerkung, dass bei übereinstimmenden Temperaturen diese Grössen sich verhalten wie die Kubikwurzeln aus den molekularen kritischen Volumen oder den Ausdrücken

$$\sqrt[3]{\frac{T_x}{p_x}}$$

für diese Körper.

Wäre Wasser gleichförmig mit Äther, was aber nicht der Fall ist, denn Wasser hat associierende Molekeln bis 230° (van Laar), so würde man für das Verhältnis der Dicken ihrer Kapillarschichten bei übereinstimmenden Temperaturen leicht finden:

$$\frac{h_{\text{Äther}}}{h_{\text{Wasser}}} = \frac{236}{151} \text{ oder rund } 1{\cdot}5.$$

Man würde also für Wasser bei $T = 0{\cdot}82\ T_x$ erhalten:

$$h = \frac{8{\cdot}5}{1{\cdot}5} = 5{\cdot}6\,\mu\mu.$$

[1]) Man setze in Formel 13b (§ 3): $p = 0$.

Da es nun nicht wahrscheinlich ist, dass bei niedrigen Temperaturen die Grössenordnung der betrachteten Grösse für Wasser sich durch Bildung von Doppelmolekeln ganz und gar ändert, so glaube ich, dass meine Formeln für h, wenigstens der Grössenordnung nach, die Dicke der Kapillarschicht angeben. Prüfen wir aber diese Formeln noch auf eine andere Weise.

§ 5. Druck „in einem Punkt" der Kapillarschicht.

Die Grösse p war ein Mittelwert eines Integrals. War p_2 der Druck in einem Punkt[1]) der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche, so war, wenn h die Dicke der Kapillarschicht bedeutet:

$$p = \frac{1}{h}\int_1^2 p_2 dh,$$

wo dh ein Differential einer Strecke senkrecht zur Oberfläche der Schicht darstellt. Betrachten wir nun die Intensität des Kräftefeldes, bzw. in den verschiedenen Punkten dieser Strecke (von der Seite der Flüssigkeit nach der des Dampfes hin), so habe ich gezeigt[2]), dass die Intensität (ebenda $tg\alpha$ in Fig. 7) zuerst steigt, ein Maximum erhält und nachher immer abnimmt. Im Punkt, wo die Intensität des Kräftefeldes ein Maximum ist, gelten die folgenden Gesetzmässigkeiten:

1. Das thermodynamische Potential einer homogenen Phase mit einer Dichte, welche den gleichen Wert hat wie die Dichte im betrachteten Punkt, hat denselben Wert wie das thermodynamische Potential in den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf.

2. Das Potential hängt von der Dichte im betrachteten Punkt in derselben Weise ab, wie das Potential in den homogenen flüssigen und dampfförmigen Phasen von der Dichte abhängt, d. h.:

$$V = -2a\varrho.$$

3. Die Differenz zwischen den Drucken, bzw. senkrecht und parallel zu der Oberfläche der Kapillarschicht ist ein Maximum.

4. Der Druck in einer homogenen Phase mit einer Dichte gleich der Dichte im betrachteten Punkt ist der Mittelwert der zwei Drucke senkrecht auf der Oberfläche der Kapillarschicht und parallel zu ihr oder:

$$p = \tfrac{1}{2}(p_1 + p_2). \qquad (25)$$

---

[1]) Unter Druck „in einem Punkt" wird offenbar verstanden: der Grenzwert des Verhältnisses: $\frac{\text{Druck}}{\text{Fläche}}$ für Grenzfläche $= 0$.

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 31 (1904).

In Fig. 6 (oben) ist F der hier betrachtete Punkt auf der theoretischen Isotherme und deshalb:

$$FW = FS,$$

denn: $RW = p_2$, $RS = p_1$ (Dampfdruck) und $RF = p$.

Hat p also die letzte Bedeutung für die theoretische Isotherme, so haben wir früher gezeigt, dass für die Kapillarschicht diese selbe Grösse p den mittlern Druck parallel ihrer Oberfläche darstellt. Da wir für jeden Punkt der Kapillarschicht allgemein den Druck parallel ihrer Oberfläche durch p_2 dargestellt haben (während der Druck senkrecht zur Schicht der Dampfdruck p_1 ist), so wollen wir für den Druck in dem hier betrachteten Punkt setzen: p_2'.

Früher fanden wir für die Differenz $p_1 - p$:

$$p_1 - p = \varkappa (1 - m)^2 \tag{23}$$

Durch Substitution des Wertes p aus (25) also:

$$p_1 - p_2' = 2\varkappa (1 - m)^2 \tag{26}$$

Das gibt für Äther:

$$p_1 - p_2' = 476 (1 - m)^2. \tag{27}$$

Berechnen wir nun hieraus die Temperatur, bei der $p_2' = 0$ wird $\left(\text{nach Substitution von } p_1 = \text{Dampfdruck} = p_\varkappa . 10^{-3.06 \frac{1-m}{m}}\right)$, so findet man für diese Temperatur:

$$m = 0{\cdot}85 \text{ oder } t = 125^0.$$

In Fig. 6 liegt deshalb der Punkt W auf der Volumenachse für:

$$m = 0{\cdot}85.$$

Die Punkte W, G und F liegen also bzw. auf der Volumenachse für die Temperaturen:

$m = 0{\cdot}85$, $m = 0{\cdot}844$ (van der Waals) und $m = 0{\cdot}82$ (siehe oben).

Die Dicke der Kapillarschicht ist gegeben durch die Formel:

$$h = \frac{H}{p_1 - p} \tag{13b}$$

oder zufolge (25) auch durch:

$$h = \frac{2H}{p_1 - p_2'} . \tag{28}$$

Für die Temperatur 0·85 ist $p_2' = 0$, also für diese Temperatur:

$$h = \frac{2H}{p_1} = \frac{2 . \text{Kapillarkonstante}}{\text{Dampfdruck}},$$

und das gibt für Äther:

$$h = \frac{2 . 5{\cdot}17 . 10^{-6}}{10{\cdot}27 . 1{\cdot}0133} = \frac{10{\cdot}34}{10{\cdot}41} . 10^{-6} = \text{(rund) } 10\,\mu\mu.$$

Dieser Wert stimmt wieder gut überein mit dem für $m = 0{\cdot}82$ gefundenen, nämlich: $h = 8{\cdot}5\,\mu\mu$ (die Grösse h nimmt mit der Temperatur zu und wird für $T = T_\varkappa$ unendlich).

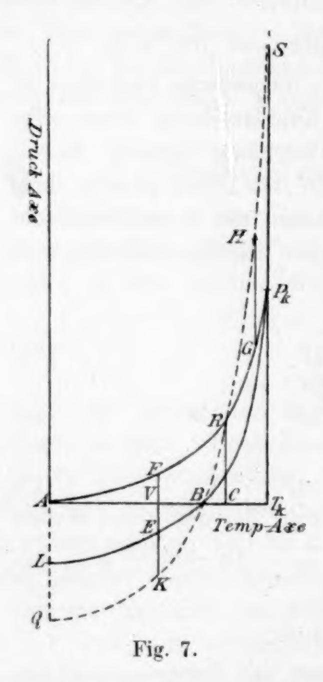


Fig. 7.

Fig. 7 gibt eine graphische Darstellung der Änderungen der Drucke in der Kapillarschicht. $AFRGP_\varkappa$ stellt die Dampfdruckkurve dar und also auch den Druck in der Kapillarschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche. $LEBP_\varkappa$ ist die Kurve, welche den mittlern Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche in seiner Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Bei B wird dieser Druck (p) Null, und B korrespondiert also mit der Temperatur: $T = 0{\cdot}82\,T_\varkappa$.

Für niedrigere Temperaturen ist p negativ, so dass z. B. VE einen negativen Druck p darstellt.

$QKBRHS$ ist eine Kurve, deren Ordinaten das Zweifache von denen der p-Kurve sind. Da nun $p = \frac{1}{2}(p_1 + p_2')$ oder $p_2' = 2p - p_1$, so geben die Differenzen der Ordinaten der letzten Kurve mit denen der Dampfdruckkurve die Drucke p_2', also die Maximaldrucke[1]) in einem Punkt der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche. Für den Punkt R wird $p_2' = 0$, und dieser Punkt korrespondiert deshalb mit der Temperatur: $T = 0{\cdot}85\,T_\varkappa$. Zwischen A und R müssen die Differenzen als negativ betrachtet werden, so dass z. B. FK einen negativen Druck aber GH wieder einen positiven Druck darstellt.

Die Gleichung der p-Kurve wird:

$$p = p_1 - \varkappa(1 - m)^2 \tag{23}$$

oder wenn die Dampfdruckformel durch:

$$p_1 = p_\varkappa . 10^{-3.06\frac{1-m}{m}}$$

dargestellt wird:

$$p = p_\varkappa . 10^{-3.06\frac{1-m}{m}} - \varkappa(1 - m)^2. \tag{29}$$

Durch Differentiation von (23) erhält man:

$$\frac{dp}{dm} = \frac{dp_1}{dm} + 2\varkappa(1 - m);$$

[1]) Wenn man ihnen das entgegengesetzte Zeichen gibt. Denn $p_1 - p_2 =$ Maximum. Unterhalb $T = 0{\cdot}85\,T_\varkappa$ ist aber p_2' negativ.

bei der kritischen Temperatur haben also die beiden Kurven eine gemeinsame Tangente.

Für den Druck p_2' gilt:

$$p_2' = p_1 - 2\varkappa(1-m)^2.$$

Deshalb:
$$\frac{dp_2'}{dm} = \frac{dp_1}{dm} + 4\varkappa(1-m);$$

bei der kritischen Temperatur ist also die Tangente an die Kurve, welche p_2' in seiner Abhängigkeit von der Temperatur darstellen würde, der Tangente, die bei $P_\varkappa$ die Dampfdruckkurve berührt, parallel.

§ 6. Die Steighöhe in einer Kapillaren.

Versteht man unter der Temperatur von Cagniard-Latour die Temperatur, bei der in einem Versuchsrohr von Natterer der Meniskus verschwindet, und nennen wir kritische Temperatur die Temperatur, bei der und oberhalb die der Dichte im Versuchsrohr in allen Punkten denselben Wert hat, so hat man zwischen diesen zwei Temperaturen ein ganzes Temperaturgebiet, bei dem auf einer messbaren Strecke unendlich viele Dichten nebeneinander bestehen[1]). Ist das Versuchsrohr genügend lang, so kann über eine gewisse Strecke die Materie in dem untern sowohl wie in dem obern Teil praktisch homogen sein. Zwischen zwei Ebenen hat man also dort eine Übergangsschicht, wo die Flächen konstanter Dichte und die Potentialflächen Ebenen sind, und, wie ich gezeigt habe[2]), ist in einer solchen Schicht die Differenz der Spannungen, bzw. parallel der Potentialflächen und senkrecht darauf, dem Quadrat der Feldstärke proportional. Die Laplacesche Konstante (Kapillarenergie), welche wieder dem Integral dieses Quadrats der Feldstärke proportional ist, kann also zwischen der Temperatur von Cagniard-Latour und der kritischen Temperatur nicht Null sein. Nun fusst die Berechnung der Kapillarkonstanten auf der Beziehung:

$$\mathfrak{H} = a\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2}, \quad (a = \text{Konstante}) \tag{30}$$

wo $\mathfrak{H}$ die Steighöhe in der Kapillare, H die Kapillarkonstante, ϱ_1 und ϱ_2 bzw. die Densitäten von Flüssigkeit und Dampf darstellen; aber bei der Temperatur von Cagniard-Latour ist $\mathfrak{H} = 0$, denn die Flächen konstanter Dichte sind Ebenen, und der Meniskus ist verschwunden.

---

[1]) Eine Zusammenfassung der Beobachtungen über die kritische Erscheinung findet man in Drud. Ann. **8**, 267 von J. Traube.

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 6, 8 (1904) und Versl. d. Afd. natuurk. d. koninkl. Akad. zu Amsterdam 1899.

Die Formel (30) kann also nicht mehr aufrecht erhalten werden. Nun wurde oben bemerkt, dass sehr wahrscheinlich $\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2}$ eine lineare Funktion der Temperatur ist, oder:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \varkappa(1 - m), \tag{31}$$

wo $m = \frac{T}{T_\varkappa}$ und $\varkappa$ eine Konstante darstellt.

Nennen wir also H' den Wert aus (30), so ist zwischen T_c und $T_\varkappa$ (bzw. Temperatur Cagniard-Latour und kritischer Temperatur) immer:

$$H > H', \tag{32}$$

denn $\mathfrak{H} = 0$ und $\varrho_1 > \varrho_2$, also $H' = 0$.

In der unmittelbaren Nähe unterhalb T_c wird man ebenso haben:

$$H > H',$$

und allein genügend weit entfernt unterhalb T_c ist wieder:

$$H = H',$$

denn für diese Temperaturen kann wieder die Dicke der Kapillarschicht vernachlässigt werden verglichen mit den Krümmungsradien der Oberflächen konstanter Dichten (welche nun wieder gekrümmte Oberflächen sind). Die Gleichung:

$$\mathfrak{H} = a \frac{H'}{\varrho_1 - \varrho_2}$$

gibt zusammen mit (31) und (32):

$$\mathfrak{H} < a\varkappa(1 - m),$$

während für Temperaturen genügend weit unterhalb T_c:

$$\mathfrak{H} = a\varkappa(1 - m).$$

Wenn wir also an der Kurve, welche die Steighöhe in einer Kapillaren in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, eine Tangente ziehen für einen Punkt B, welcher einer Temperatur entspricht, die von der Temperatur T_c genügend weit entfernt ist, so wird für höhere Temperaturen die Differenz zwischen den Ordinaten dieser Tangente und der $\mathfrak{H}$-Kurve immer grösser bis T_c, d. h. die $\mathfrak{H}$-Kurve schneidet die Temperaturachse unter einem Winkel im T_c und nicht im Punkt $T_\varkappa$. Die Beziehung:

$$H = \varkappa(1 - m)(\varrho_1 - \varrho_2). \tag{31}$$

ist also nicht im Widerspruche mit der Beobachtung der Steighöhe in einer Kapillaren. Nur für $m = 1$, wo auch $\varrho_1 = \varrho_2$ wird:

$$H = 0.$$

Der van der Waalssche theoretische Wert für $\varrho_1 - \varrho_2$ in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = \beta \varrho_\varkappa (1 - m)^{1/2}$$

gibt natürlich die van der Waalssche Formel wieder:

$$H = A (1 - m)^{3/2}. \qquad (A = \text{Konstante}).$$

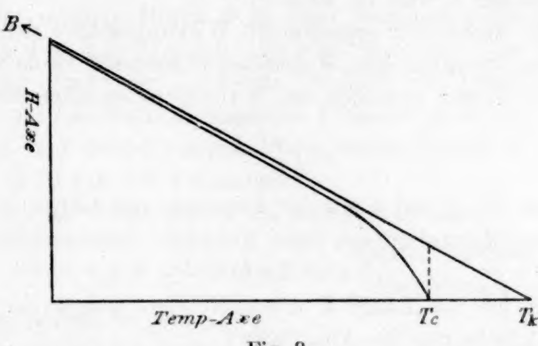


Fig. 8.

Zusammenfassung.

1. Aus den Beobachtungen von Reinold und Rücker folgt, dass die Dicke der Kapillarschicht für Seifenlösungen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen $5 \mu\mu$ und $25 \mu\mu$ liegt.

2. Bei Temperaturen: $T > 0{\cdot}61\, T_\varkappa$ ist:

$$h \text{ (Dicke der Kapillarschicht)} > \frac{H}{a(\varrho_1{}^2 - \varrho_2{}^2)}.$$

a = Funktion der van der Waalsschen Zustandsgleichung oder „Konstante" der Laplaceschen Formel des Molekulardruckes;
ϱ_1 und ϱ_2 sind bzw. die Dichten von Flüssigkeit und Dampf;
H = Kapillarkonstante.

3. Auf rein thermodynamischem Wege ergibt sich:

$$m > \frac{H - T\dfrac{dH}{dT}}{r},$$

wo m = Masse der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche und r = innere Verdampfungswärme ist.

4. Ist der thermische Druck von der Form $T f(v)$[1]), so ist:

[1]) Der Ausdruck $\dfrac{RT}{v - b}$ in der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

$$h \text{ (Dicke der Kapillarschicht)} > \frac{1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dT}}{1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dT}} \cdot \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}.$$

5. Die von van der Waals und später von Lord Kelvin gegebenen Werte für h sind zu klein.

6. Ist der Radius der sogenannten Wirkungssphäre der Molekularkräfte gross im Verhältnis zum Molekulardurchmesser, so dass als Potentialfunktion der Kräfte zwischen den Volumenelementen die Funktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

aufzustellen ist, wo f und λ mit der Konstante des Laplaceschen Ausdruckes für den Molekulardruck (oder Kohäsion) zusammenhängen durch die Beziehung: $a = 2\pi f \lambda^2$,
so findet man für die Länge h einer Strecke, welche die Dicke der Kapillarschicht bedeutet, die Ausdrücke:

$$h = \frac{6}{5\pi f}\,\frac{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H} \quad \text{und:} \quad h = \frac{H}{p_1 - p},$$

wo p_1 der Dampfdruck und p der Druck der (labilen) homogenen Phase im Punkt der Isotherme darstellt, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in der flüssigen und dampfförmigen Phase.

7. Durch Elimination von h findet man aus den letzten Gleichungen:

$$f = \frac{6}{5\pi}(p_1 - p)\frac{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H^2},$$

und die Berechnung gibt für:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Wasser:} & f = 7{\cdot}53 \,.\, 10^{23} \\ \text{Äther:} & f = 1{\cdot}54 \,.\, 10^{23} \end{array}\right\} m = \frac{27}{32}.$$

8. Eine elementare Betrachtung lehrt, dass für Wasser bei 0° der mittlere Druck der Oberfläche parallel der Kapillarschicht (— 76) ± Atmosphären beträgt. In den schwarzen Flecken einer unvollständigen Kapillarschicht können die negativen Drucke — 150 Atmosphären und mehr betragen.

9. Die Differenz zwischen dem Druck p_1 senkrecht zur Oberfläche einer Kapillarschicht[1]) (dem Dampfdruck also) und dem mittlern Druck p parallel der Oberfläche kann ausgedrückt werden durch:

$$p_1 - p = \varkappa(1 - m)^2,$$

[1]) Wir denken uns immer die Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf.

wo $\varkappa$ eine Konstante bedeutet, und $m = \frac{T}{T_\varkappa}$ ist.

10. Die Kurven, welche den Dampfdruck und den Druck p in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, haben ihre konvexe Seite nach der Temperaturachse und berühren einander im kritischen Punkt (Fig. 7).

11a. Der mittlere Druck p in einer Kapillarschicht parallel der Oberfläche der Kapillarschicht wird Null für $T = 0{\cdot}82\, T_\varkappa$.

11b. Der Punkt der Isotherme, welcher der (labilen) Phase entspricht, für die das thermodynamische Potential denselben Wert wie in der flüssigen und dampfförmigen Phase besitzt (Punkt F, Fig. 6), liegt für $T = 0{\cdot}82\, T_\varkappa$ auf der Volumenachse.

11c. Für die Temperatur $T = 0{\cdot}82\, T_\varkappa$ hat man:

$$\text{Dicke der Kapillarschicht} = \frac{\text{Kapillarkonstante}}{\text{Dampfdruck}}.$$

Das gibt für Äther: $8{\cdot}5\, \mu\mu$.

12. Die empirische Formel von van der Waals für die Kapillarkonstante von Äther: $H = A\,(1 - m)^{1{\cdot}27}$
gibt für die Dicke der Kapillarschicht:

$$h = \frac{\beta}{(1 - m)^{0{\cdot}37}}.$$

Da in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur nach der van der Waalsschen Theorie 0·37 durch 1·5 ersetzt werden muss, würde man also für diese Temperaturen haben:

$$h = \frac{\beta}{\sqrt{1 - m}},$$

wo β eine Konstante darstellt.

13. Der Maximalwert des Druckes $(-p_2)$ wird Null für $T = 0{\cdot}85\, T_\varkappa$ und deshalb:

$$\text{Dicke der Kapillarschicht} = \frac{2 \times \text{Kapillarkonstante}}{\text{Dampfdruck}}.$$

Für Äther z. B. gibt $m = 0{\cdot}85$: $t = 125^0$, und die Dicke der Kapillarschicht wird dadurch: $h = 10\, \mu\mu$, was in Übereinstimmung ist mit den Werten sub 11c.

14. Sehr wahrscheinlich ist bis zur kritischen Temperatur:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \varkappa\left(1 - \frac{T}{T_\varkappa}\right),$$

wo $\varkappa$ eine Konstante darstellt.

Referate.

57. Über Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen von W. Nernst (Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 623. 1903). Das Prinzip der Methode ist das von V. Meyer. Die Temperatur kann infolge der Anwendung eines Iridiumgefässes auf 2000° gesteigert werden. Das Gefäss hat nur 2·5 ccm Inhalt, daher wird das verdrängte Luftvolumen durch Verschiebung eines *Hg*-Index in einer kapillaren Glasröhre bestimmt. Die hohe Temperatur wird durch elektrische Heizung eines im wesentlichen aus einem grossen Iridiumrohr bestehenden Widerstandsofen erreicht und photometrisch auf Grund der Angaben von Lummer und Pringsheim bestimmt. Zur Abmessung der kleinen Substanzmengen dient eine besondere Wage, die auf Grund des Torsionsprinzips konstruiert ist. Tordiert wird ein an beiden Enden fixierter horizontaler Quarzfaden, an dem ein Glasfaden befestigt ist, der einerseits das zu wägende Objekt trägt und mit dem andern Ende über einer Skala spielt. Die Wägung kann bis auf 0·001 mg genau ausgeführt werden. Untersucht wurden bei etwa 2000° CO_2 (entwickelt aus gewogener Menge Kalkspat), Hg, H_2O (entwickelt aus Opal), $NaCl$, KCl, S, SO_2, Ag. CO_2, KCl, $NaCl$, Hg, H_2O zeigen normale Molargewichte, Ag verdampft bei 1950° noch nicht merklich, SO_2 ist, wenn Sauerstoff zugegen, bei 1950° beständig, S befindet sich im Dissociationsgebiete. *K. Drucker.*

---

58. Die elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen des Natriums in Gemischen von Äthyl- oder Methylalkohol mit Wasser von S. Tijmstra Bz. (Versl. Ak. Amst. Juli 1903, 166). Verf. untersuchte bei 18° die Leitfähigkeit der beiden Alkoholate im wässerigen Alkohol von wechselndem Prozentgehalte und fand, dass beide sich verschieden verhalten. Methylalkoholat in Methylalkohol zeigt namentlich in hohen Verdünnungen ein sehr deutliches Leitfähigkeitsminimum für wechselnden Alkoholgehalt. Dieses Minimum scheint in sehr naher Beziehung zu den von Steger und Lulofs gefundenen Optima von Reaktionsgeschwindigkeiten zu stehen. *K. Drucker.*

---

59. Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln von Carl Forch (Boltzmann-Festschrift, 1904, 696). Aus den Resultaten der zwischen 15 und 23° ausgeführten Messungen sei hervorgehoben, dass die absoluten Änderungen des spezifischen Gewichts der Lösungen dem im Mol pro Titer ausgedrückten Gehalt an Naphtalin fast genau proportional sind. Die relativen Zunahmen betragen bei 18° pro Mol Naphtalin im Mittel für CCl_3H $-3·6\%$, $+2·43\%$ für $C_6H_5CH_3$, $-2·36\%$ für CS_2, $-6·3\%$ für $(C_2H_5)_2O$. Die Konzentrationen steigen bis etwa 30%. *K. Drucker.*

---

60. Über das elektromotorische Verhalten von Amalgamen und Legierungen von J. J. van Laar (Versl. Ak. Amst. 1903, 558). Ein Auszug aus dieser Abhandlung lässt sich nicht wohl geben. Verf. diskutiert die Nernstschen Formeln mit Rücksicht auf die Lösungsdrucke und deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung und leitet dann erweiterte Formeln ab, indem er in die allgemeinen Formeln der thermodynamischen Potentiale anstatt der Boyleschen Formel die van der Waalssche einführt. *K. Drucker.*

---

61. Die Schmelzlinie von Zinnamalgam von J. J. van Laar (Versl. Ak. Amst. 1903, 576). An Stelle seiner frühern Ableitungen (siehe vorherg. Ref.) benutzt Verf. eine bereits von van der Waals (8, 188) gegebene Formel, welche zu noch besserm Anschlusse an die Experimente van Heterens führt. Des weitern diskutiert er den Molekularzustand der Legierungen und kommt zu dem Schlusse, dass die Annahme der Einatomigkeit mit den bisherigen Beobachtungen nicht zu vereinbaren ist. *K. Drucker.*

---

62. Zur Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente von A. Denizot (Drud. Ann. 13, 193. 1904). Verf. führt in die Gleichung von Helmholtz lineare Temperaturfunktionen der Wärmetönung und der elektromotorischen Kraft ein und wendet die so gewonnenen Integralformeln auf vorhandene Messungen an. Da man die Temperaturskala willkürlich wählen kann, so gelangt man zu einer Definition der absoluten Temperatur, die mit der aus den Gasgesetzen abgeleiteten nicht übereinzustimmen braucht. *K. Drucker.*

---

63. Experimentaluntersuchung der Wärmeausbreitung durch Konvektion. Anwendung auf die Bestimmung der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser und wässerigen Lösungen von L. C. De Coppet (Ann. Chim. Phys. (7) 28, 145. 1903). Der erste Teil der Abhandlung beschreibt die Versuchsanordnung, welche für die Bestimmung der Temperaturänderung eines abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumens durch plötzliche Änderung der Aussentemperatur getroffen wurde. Sie bestand im wesentlichen in der Einführung eines Satzes von Thermometern in den die Flüssigkeit enthaltenden Zylinder und photographischer Fixierung der durch Erwärmung oder Abkühlung bewirkten Temperaturverschiebungen.

Die graphische Darstellung der Resultate gestattet, die Temperatur maximaler Dichte zu bestimmen, und für H_2O ergibt sich nach ausführlicher Diskussion der erreichten und erreichbaren Genauigkeit die Temperatur 3·98° des Wasserstoffthermometers, resp. sehr nahe 4·005° für das Quecksilberthermometer als der bis jetzt genaueste Wert. *K. Drucker.*

---

64. Über den Verlauf der Schmelzlinien fester Legierungen der Amalgame von J. J. van Laar (Versl. Ak. Amst. 1903, 478). Verf. wendet auf Versuche von van Heteren thermodynamische Formeln an, indem er zunächst die chemischen Potentiale als logarithmische Funktionen der Stoffmengen ansetzt, weiterhin aber auch diese einfache Annahme durch Einführung der van der Waalsschen Zustandsgleichung erweitert. Die Berechnungen schliessen sich den Experimenten gut an. *K. Drucker.*

---

65. Einige Bemerkungen über die Theorie der nichtverdünnten Lösungen von J. J. van Laar (Arch. Teyler (2), 8, Teil 3. 1903). Verf. wirft Nernst einen logischen Fehler vor, der darin bestehen soll, dass Nernst bei seinen Entwicklungen über die Theorie nicht ideal verdünnter Lösungen (**38**, 487), von der Theorie ideal verdünnter Lösungen ausgehe, und man doch den Verlauf einer Kurve nicht aus dem der Tangente ableiten könne. Wie der Verfasser zu einer solchen Auffassung hat kommen können, ist dem Berichterstatter nicht verständlich geworden.

Verf. entwickelt sodann mit Hilfe des thermodynamischen Potentials Formeln, welche das Verhalten beliebig konzentrierter Lösungen bezüglich Gefrierdepression, Dampfdruckerniedrigung usw. darstellen sollen, und welche er durch Reihenentwicklungen gewinnt. Das Argument der Reihen ist $(i\,c)$ anstatt der nur für Nichtelektrolyte einzuführenden Konzentration c, und es wird darauf hingewiesen, dass die Gesetze idealer Lösungen resultieren, wenn man die Reihen beim ersten Gliede abbricht. Es werden also, zwar in formal verschiedener Weise, die Grenzgesetze in demselben Umfange erweitert, wie dies von Nernst und von Jahn (**41**, 257) geschehen ist.

Zur Anwendung seiner neuen Formeln benutzt Verf. Dampfdruckmessungen von Dieterici und von Smits, Gefrierdepressionen nach Raoult und Leitfähigkeitsbestimmungen von Kohlrausch. *K. Drucker.*

---

66. Die Dichten von Hydrazin—Wassergemischen von J. W. Dito (Versl. Ak. Amst. April 1902, 838). Verf. bestimmte die Kurve der spez. Gewichte $d_{4^0}^{15^0}$. Von 1·0114 (reines Hydrazin) steigt mit sinkendem Hydrazingehalt das spez. Gewicht an bis zu 1·0470, diesem Werte entspricht die Zusammensetzung 50·15 Mol. Hydrazin auf 49·85 Mol. H_2O, also fast genau $N_2H_4.H_2O$. Von da an nimmt das spez. Gewicht wieder ab. Da das Maximum einem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse sehr nahe liegt, erinnert Verf. an die Beobachtung von Curtius, dass $N_2H_4.H_2O$ konstant bei 119° siedet. *K. Drucker.*

---

67. Eine Methode zur Absonderung von Kristallen aus Legierungen von C. van Eyk (Versl. Ak. Amst. April 1902, 859). Das Verfahren besteht im Zentrifugieren des Gemisches, welches mit seinem Gefäss in einem kleinen elektrischen Ofen untergebracht ist. Die Stromleitung zum Ofen wird durch Schleifkontakte vermittelt. *K. Drucker.*

---

68. Die Siedepunktskurve des Systems Hydrazin + Wasser von Lobry de Bruyn und J. W. Dito (Versl. Ak. Amst. Juni 1902, 155). Das Hauptresultat der Untersuchung besteht in dem Nachweise, dass das maximal siedende Gemisch kein chemisches Individuum ist. *K. Drucker.*

---

69. Die intramolekulare Verschiebung bei Halogenacetaniliden und ihre Geschwindigkeit von J. J. Blanksma (Versl. Ak. Amst. Juni 1902, 159). Die Umwandlung des Acetylchloranilids in *p*-Chloracetanilid lässt sich quantitativ verfolgen, weil nur der erstgenannte Stoff aus KJ in saurer Lösung Jod freimacht.

Die Reaktion erwies sich als von der ersten Ordnung, wenn sie in essigsaurer Lösung mit *HCl*-Zusatz verlief. Reine Essiglösung, desgleichen alkoholische Lösung zeigt ein Ansteigen der Geschwindigkeit mit der Zeit, und da hierbei Bildung von *HCl* beobachtet wurde, so schliesst Verf. auf Autokatalyse, da *HCl* im erstgenannten Versuche katalytisch wirkte.

Die Reaktion ist stark lichtempfindlich. *K. Drucker.*

---

70. Über die Fluoreszenz des Chinins von G. C. Schmidt (Phys. Zeitschr. 1, 466. 1900). Die Vernichtung der Chininfluoreszenz durch zugefügte Halogenionen ist nach Versuchen des Verf. nicht auf eine gewöhnliche chemische Reaktion des Chinins mit dem Zusatze zurückzuführen. Chininsulfatlösungen, denen Alkalihaloide zugesetzt sind, unterliegen der Veränderung durch Licht weniger schnell als ohne Gegenwart der Salze. Quantitative Versuche konnten nicht ausgeführt werden, weil für die analytische Bestimmung der Chininkonzentration keine Methode zur Verfügung stand. *K. Drucker.*

---

71. Messungen über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen bei Atmosphärendruck. II. Messungen mit Chlormethyl von L. H. Siertsema (Verl. Ak. Amst. 1902, 250). Verf. hat seinen Apparat seit der ersten Mitteilung (**41**, 751) verbessert und beschreibt die Neueinrichtungen. Hieran schliesst sich eine neue Berechnung der Drehungskonstanten von CH_3Cl.

K. Drucker.

---

72. Führen die Ionen während der Elektrolyse das Lösungsmittel mit? von C. A. Lobry de Bruyn (Versl. Ak. Amst. 1903, 159). Überführungsversuche von $AgNO_3$ in wässerigem Methylalkohol von 25, 35 und 64% ergaben keine Veränderung der relativen Konzentrationen von Alkohol und Wasser an den Elektroden. Würde durch eines der Ionen H_2O oder CH_3OH mitgeführt, so müsste eine Verschiebung der Zusammensetzung des Mediums eintreten. *K. Drucker.*

---

73. Der Zustand von Nickelsulfathydraten in Methylalkohollösung: Das Leitvermögen von Nickelsulfathydraten in Methylalkohollösung von C. A. Lobry de Bruyn und C. L. Jungius (Versl. Ak. Amst. 1903, 153). Siedepunktsmessungen von methylalkoholischen Lösungen des Hexa- und Heptahydrats führten zu dem Schlusse, dass in beiden Fällen $NiSO_4.H_2O$ in der Lösung vorhanden ist; die Berechnung wurde unter der Annahme durchgeführt, dass elektrolytische Dissociation nicht in merklichem Betrage auftritt. Die Leitfähigkeit ist sehr gering, im Unterschiede von alkoholischen Lösungen einwertiger Salze, und zeigt Minima für $v = 128$ Liter. (Aus den für hohe Verdünnungen gemessenen Leitfähigkeiten λ_∞ zu berechnen, gelingt nicht, da sich aus der Kombination von je zwei Konzentrationen ganz verschiedene Werte für λ_∞ ergeben. Ref.) Die Verff. sehen in den Leitfähigkeitsmessungen eine Bestätigung der Annahme sehr geringer Dissociation. *K. Drucker.*

---

74. Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur und ihrer chemischen Konstitution. II.

von Alexius Batschinski (Bull. d. Nat. de Moscou 1902, Nr. 3). In Fortsetzung einer frühern Publikation (vgl. 44, 759) zieht Verf. nunmehr Schlüsse aus seinen Rechnungen. Das früher aufgestellte Temperaturgesetz der Viskosität gilt nicht ausnahmslos; als Stoffe, die sich ihm nicht fügen, sind in erster Reihe zu nennen: Wasser, Säuren und Alkohole, ein neuer Hinweis auf die exzeptionelle Stellung der Sauerstoff, resp. Hydroxyl enthaltenden Verbindungen.

Weiterhin werden Berechnungen der Beziehung zwischen Viskosität und Refraktion mitgeteilt, wobei Verf. auf seine Abhandlung in dieser Zeitschrift 37, 214 zurückgreift. *K. Drucker.*

---

75. Untersuchungen über die Diffusion von J. Thovert (Ann. Chim. Phys. (7) 26, 366 1902). Nach ausführlicher theoretischer und experimenteller Diskussion der benutzten optischen Untersuchungsmethode berichtet Verf. über Versuche, welche an wässerigen Lösungen von HCl, HNO_3, H_2SO_4, $(CHOHCOOH)_2$, KOH, $NaOH$, KCl, $NaCl$, KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $KHSO_4$, K_2SO_4, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, Äthylalkohol und Zucker angestellt wurden, und berechnet die Diffusionskoeffizienten. Bei der Besprechung der Resultate mit Hilfe des Begriffs vom osmotischen Druck wird auf die elektrolytische Dissociation Rücksicht genommen. Gewisse Diskrepanzen, welche sich zwischen Theorie und Versuch besonders bei den starken Säuren herausstellen, erklärt Verf. mit nicht vollkommenem Zutreffen der gemachten Voraussetzungen, insbesondere der, dass der osmotische Druck der Konzentration proportional sei.

Ausser einfachen Lösungen wurden auch einige Gemische von zwei gleichionigen Elektrolyten untersucht, um die gegenseitige Beeinflussung zu prüfen.

K. Drucker.

---

76. Über die Erstarrung und die Umwandlungen der Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat von A. Ussow (Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 419—428. 1904). Retgers hat gezeigt, dass $AgNO_3$ und KNO_3 ein Doppelsalz bilden. Verf., der im Gegensatz zu Retgers mit den wasserfreien Schmelzen gearbeitet hat, findet, dass man bei Vermeidung der Doppelsalzbildung im metastabilen Gebiet einen eutektischen Punkt erhält. Bei diesem erstarrt die Flüssigkeit zu einem Gemenge der beiden, bei tieferer Temperatur stabilen Modifikationen der Komponenten. Die Umwandlungspunkte der Komponenten werden durch die Zusammensetzung der Schmelze nicht beeinflusst, was auf Abwesenheit von Mischkristallen deutet, während Retgers aus wässerigen Lösungen mikroskopisch nachweisbare Mischkristalle erhielt.

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes $AgNO_3.KNO_3$ ist nicht erreichbar, da die Kurve, auf welcher es sich als feste Phase abscheidet, unterhalb seines Schmelzpunkts von der Kurve geschnitten wird, auf der sich festes KNO_3 abscheidet. Bei diesem Punkt schmilzt also das Doppelsalz unter Zerfall in KNO_3 und eine an $AgNO_3$ reichere Flüssigkeit. Durch Zentrifugieren und Analyse unterhalb des Zerfallpunktes wurde aber die Existenz des Doppelsalzes nachgewiesen.

Halban.

---

77. Über die Löslichkeit des Arseniks und den Molekularzustand seiner Lösung von L. Bruner und St. Tołłoczko (Zeitschr. f. anorg. Chem. 37,

455—458. 1903). Die Verf. haben die Löslichkeit des As_2O_3 in H_2O bei mehrern Temperaturen sorgfältig bestimmt und die Lösungswärme berechnet, wobei sie fast genau die Hälfte des von Thomsen gefundenen Werts erhalten. Sie sehen in dieser Tatsache einen neuen Beweis für die von Zawidzki vertretene Ansicht, dass ein Mol der arsenigen Säure in wässeriger Lösung nur ein Verbindungsgewicht Arsen enthält. *Halban.*

---

78. **Über die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff** von Georg Pickel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 307—310. 1904). Ozon reagiert mit Wasserstoff schon bei Zimmertemperatur mit messbarer Geschwindigkeit. *Halban.*

---

79. **Über die Sauerstoffentwicklung aus dem Cuprimetaborat** von W. Guertler (Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 456—460. 1904). Wird Cuprimetaborat geschmolzen, so entwickelt es bei 950—1000° stürmisch Sauerstoff und geht dabei in Cuprosesquiborat $3\,Cu_2O\,.\,2B_2O_3$ über. *Halban.*

---

80. **Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate** von Friedrich Warschauer (Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 137—200. 1903). Die von Fleitmann und später auch von Tammann als Dimetaphosphate bezeichneten Salze sind auf Grund der Abhängigkeit ihrer Leitfähigkeit von der Verdünnung als Tetrametaphosphate zu bezeichnen. Verf. fand $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ für das Natriumsalz 40·6, Kaliumsalz 43·9, Ammoniumsalz 42·7, Lithiumsalz 41·6. Die vom Verf. gefundenen Überführungszahlen des Natriumsalzes stimmen mit den Hittorfschen überein. Für die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions findet Verf. 72·3, während eine frühere Bestimmung von Wiesler 70·4 ergab.

Es gelang, aus den von Fleitmann als Tetrametaphosphate bezeichneten unlöslichen Salzen das lösliche Natriumsalz zu erhalten, welches in seinen Eigenschaften den bisher als Hexametaphosphate bezeichneten Verbindungen entspricht, so dass die Fleitmannschen „Tetrametaphosphate" wohl den Hexametaphosphaten einzureihen sind. *Halban.*

---

81. **Das Atomgewicht des Fluors** von Julius Meyer (Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 313—324. 1903). Verf. hält die bisher angewendeten Reaktionen für zu kompliziert und nicht einwandfrei. Durch Eindampfen von CaO, welches sich sehr rein erhalten lässt, mit HF und Wägen des Fluorids findet Verf. den Wert 19·036. *Halban.*

---

82. **Revision des Atomgewichts von Eisen.** 2. Mitteilung: **Die Analyse des Ferrobromids** von Gregory Paul Baxter (Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 232—245. 1904). Das durch Analyse des Oxyds erhaltene Atomgewicht 55·88 wird durch die Analyse des Bromids bestätigt. Bei dieser Gelegenheit wurde die Dichte des Ferrobromids zu 4·636 bei 25° bezogen auf Wasser von 4° gefunden. *Halban.*

---

83. **Über die Darstellung zweier Natriumferrisulfate** von Anton Skrabal (Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 319—321. 1904). Die beiden Doppelsalze

haben die Zusammensetzung:

$$2\,Na_2O\,.\,Fe_2O_3\,.\,4\,SO_3\,.\,7\,H_2O \quad \text{und:} \quad Na_3\,.\,Fe\,.\,(SO_4)_3\,.\,3\,H_2O.$$

Sie entsprechen den Mineralien Sideronatrit und Ferronatrit. *Halban.*

---

84. Über einen neuen Spektralflammenbrenner und eine Gassammelwanne für Vorlesungszwecke von E. Rupp (Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 107—109. 1904). Der Brenner enthält eine Zerstäubungsvorrichtung, welche gestattet, eingefüllte Salzlösungen mittels eines Gebläses in die Flamme zu bringen.

Die Wanne dient dazu, mehrere Zylinder nacheinander mit demselben Gase zu füllen. *Halban.*

---

85. Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen von F. Haber und F. Richardt (Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 1—64. 1903). Die Verff. haben die Bunsenflamme nach dem Vorgange von Teclu gespalten. Auf diese Weise gelingt es, sich von den Einflüssen der Rohrwandungen frei zu halten und den Raum zwischen dem innern grünen Kegel, in welchem der primäre Sauerstoff verbraucht wird, und dem äussern Mantel, in dem völlige Verbrennung stattfindet, möglichst gross zu machen. Dieser Zwischenraum enthält bekanntlich nur die Bestandteile des Wassergasgleichgewichts, und, wie die vorliegende Arbeit zeigt, stellt sich in der Verbrennungszone das Gleichgewicht tatsächlich ein, ohne sich aber in dem Temperaturgefälle des Zwischenraums beim Abkühlen zu verschieben.

Die Temperaturen der einzelnen Räume wurden thermoelektrisch gemessen und die Strahlung eliminiert, indem aus den Angaben zweier Thermoelemente verschiedener Dicke auf die Dicke Null extrapoliert wurde.

Die Analyse der Gasproben, welche durch eingeführte Röhrchen aus dem Zwischenraum entnommen wurden, ergab für die Verbrennungszone Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der aus der thermoelektrisch gemessenen Temperatur auf Grund der Hahnschen Zahlen berechneten Gleichgewichtskonstanten.

Wurde das Gas aber höher gelegenen Stellen entnommen, welche eine viel tiefere Temperatur zeigten, so ergab die Analyse dieselbe Gleichgewichtskonstante, wie in der Verbrennungszone. Setzte man die Temperatur der letztern herab, indem man dem Leuchtgas Kohlensäure zusetzte, so entsprach das Gleichgewicht der nun tiefern Temperatur der Verbrennungszone und blieb wieder im ganzen Raum unverändert. Die Verff. erklären diese eigenartige Erscheinung durch die Annahme, dass in der Verbrennungszone ein Katalysator wirksam sei, der im Zwischenraum fehlt.

In der Messung eines bekannten Gleichgewichts in Flammengasen sehen die Verff. einen neuen Weg zur Ermittlung von Flammentemperaturen. Die aus dem Heizwert des primären Gasgemisches und den spezifischen Wärmen der Bestandteile berechnete Temperatur der Verbrennungszone stimmt mit der gemessenen annähernd überein.

Eine Reihe von Forschern hat das Leuchten des grünen Verbrennungskegels als reines Temperaturphänomen betrachtet unter der Annahme, dass die Temperatur der Verbrennungszone um einige hundert Grade höher sei, als die der darüber sichtbaren, schwach leuchtenden „Aureole“. Dieser Anschauung wider-

sprechen nicht nur die Messungen der Verff., welche nirgends einen Temperatursprung zeigen, wie er dem gegen die Aureole scharf abgegrenzten Kegel entsprechen müsste, sondern auch ihre theoretischen Überlegungen, welche zeigen, dass die Annahme einer so hohen Temperatur der Verbrennungszone zu einem Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz führt. Die Verff. halten also den grünen Kegel für einen Fall von Chemolumineszenz. Als solche wäre a fortiori die Aureole zu betrachten, da sie noch an Stellen des Zwischenraums sichtbar ist, deren Temperatur nach den Messungen der Verff. 1100° nicht übersteigt. Es ist jedoch nicht gelungen, einen entsprechenden Vorgang zu finden: in der Aureole lässt sich weder Sauerstoff, noch Cyan nachweisen, und die angestellten Versuche ergaben, dass sowohl die Kohlenoxyd- als die Wasserstoffflamme allein eine solche Aureole nicht besitzen.

Die Verff. wenden sich schliesslich gegen jene Autoren, welche die Wirkung des Auerstrumpfes auf katalytische Beschleunigung der Verbrennung zurückführen wollen. Eine einfache Überlegung zeigt, dass die Verbrennung so rasch erfolgt, dass durch ihre Beschleunigung keine nennenswerte Temperatursteigerung erzielt werden konnte. *Halban.*

---

86. Beiträge zur Kenntnis der Amalgame von Wilhelm Kettembeil (Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 213—231. 1904). Verf. erhält an *Hg*-Kathoden in *KOH*-, *NaOH*-, $BaCl_2$-Lösungen dieselben kathodischen Knickpunkte, die Glaser an *Pt*-Kathoden fand. Der Deutung dieser Punkte als Abscheidungspotentiale komplexer Metallwasserstoffionen hält Verf. die Tatsache entgegen, dass unterhalb der höher gelegenen Entladungspotentiale der betreffenden Metallionen selbst bei tiefen Temperaturen keine Amalgambildung nachweisbar ist, oberhalb dieser Potentiale aber die Stromausbeute keine Unstetigkeit zeigt, während die Abscheidung eines komplexen Ions eine verminderte Stromausbeute bedingen würde.

In die Überlegungen des Verf. bezüglich der Amalgamketten hat sich (S. 230) ein Irrtum eingeschlichen. Nachdem Verf. den Daten von Sack und Reuter entnommen hat, dass *Na* in einem *Na*-Amalgam von 21 Atom-% denselben Lösungsdruck hat wie *K* in 9% *K*-Amalgam, berechnet er, dass eine Kette 21% *Na*-Amalgam — n. *NaON*, n. *KON* — *Hg*, wenn das Amalgam gerade ein Äquivalent *Na* enthielt, und man dieselbe Menge *Hg* anwende, die im Amalgam enthalten ist, so lange Strom liefere, bis ein halbes Äquivalent *K* abgeschieden ist. Nehme man aber doppelt so viel *Hg* als Kathode, dann würde ein Äquivalent *K* abgeschieden. Besonders im zweiten Fall ist der Irrtum ohne weiteres ersichtlich. Die Rechnung ergibt für den ersten Fall dis Abscheidung von 0·3 Äquiv. *K*, für den zweiten 0·46 Äquiv. *Halban.*

---

87. Das Atomgewicht des Lanthans von Harry C. Jones (Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 93—99. 1903). Verf. sieht die Ursache der Differenz zwischen seinem und dem von Brauner erhaltenen Wert darin, dass Brauner das Oxyd in einem Platintiegel erhitzte, während Verf. einen Porzellantiegel verwendete.

Verf. wiederholte seine Versuche in Platin- und Porzellantiegeln. Die in letztern erhaltenen Werte stimmten mit seinen frühern überein, die andern waren wie diejenigen Brauners zu hoch, und das Oxyd gab im Wasserstoffstrom Sauerstoff ab. *Halban.*

---

88. Beiträge zur Kenntnis des Ozons von Leopold Gräfenberg (Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 355—379. 1903). Es gelingt nicht, wie Verf. hoffte, durch Elektrolyse wässeriger Flusssäure ozonreichern Sauerstoff zu erhalten, als durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure, weil die in Betracht kommenden Anodenmateriale, Platin, Iridium, Legierungen dieser Metalle, sowie PbO_2, von einer gewissen Stromdichte an zerbröckeln. Verf. gelangte bis zu einem Ozongehalt von 5 %.

Verf. ermittelte das Bildungspotential des Ozons, indem er PbO_2 mit verdünnter H_2SO_4 unter Zusatz von $CoSO_4$ als Katalysator kochte und die H_2SO_4-Konzentration feststellte, bei welcher sich schon Ozon nachweisen liess. Daraus ergab sich auf Grund der Dolezalekschen Zahlen das Mindestpotential von 1·735 Volt, was mit dem von Luther geschätzten Wert von 1·72 Volt gut übereinstimmt.

In der im Anschluss an diese Untersuchungen entwickelten „Theorie der Ozonbildung“ nimmt Verf. an, dass bei 1·68 Volt reversible Ozonbildung im Sinne der Gleichung $O_3 + 3\,H_2O = 6\,OH' + 6 \bigoplus$ stattfinde.

Demgemäss verwirft Verf. die Auffassung von Luther und Inglis, welche in der Formel:

$$\pi_{(Pt,\, O_3)} - \pi_{(\text{Lösung})} = \pi_0 \, \frac{RT}{F} \ln CO_3 \,.\, C_H \,.\, \text{Volt}$$

ihren Ausdruck findet. Verf. leugnet die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für wässerige Ozonlösungen unter Berufung darauf, dass Luther und Inglis die Gültigkeit nicht positiv nachgewiesen haben. Die Annahme der Gräfenbergschen Formel würde aber Abweichungen von einer Grössenordnung voraussetzen, welche weit ausserhalb aller Versuchsfehler fällt. Auch Frenzel (Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 487. 1903) weist darauf hin, dass die Versuchsergebnisse von Luther und Inglis nur unter der Annahme genügen, dass aus einem Mol Ozon ein Hydroxylion entsteht. — Verf. fasst O_3 als das Anhydrid einer Säure auf und suchte diese Auffassung durch Leitfähigkeitsmessungen an wässerigen Ozonlösungen zu stützen, jedoch ohne Erfolg. *Halban.*

---

89. Über den Einfluss der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung von R. Kremann (Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 403—411. 1903). Bei der Elektrolyse verdünnter H_2SO_4 und H_3PO_4 gibt PbO_2 als Anodenmaterial bessere Ozonausbeuten als *Pt*, verwendet man dagegen Chromsäure, so ist letzteres vorzuziehen. Aus alkalischer Lösung erhält man nur bei tiefen Temperaturen Spuren von Ozon. *Halban.*

---

90. Über die Klassifikation der Kolloide von Arthur Müller (Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 340—345. 1903). Verf. schlägt vor, die Kolloide in „Suspensionen feiner Teile“ und „Lösungen hochmolekularer Verbindungen“ zu scheiden, und hält theoretische Betrachtungen, welche sich auf das Gesamtgebiet beziehen, für aussichtslos. *Halban.*

---

91. Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse von G. Tammann (Zeitschr. f. anorg. Chem.

37, 303—313. 1903). Die Frage, ob zwei Stoffe aus ihrer Schmelze nur als solche oder auch in Form ihrer Verbindung kristallisieren, lässt sich, falls die mechanische Abscheidung der Kristalle aus der Schmelze nicht möglich ist, entscheiden, wenn man die Abhängigkeit gewisser Eigenschaften der Schmelze von ihrer Zusammensetzung untersucht. Solche Eigenschaften müssen durch Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Konglomerats eindeutig bestimmt und von der Richtung unabhängig sein.

Verf. zeigt, wie man die Existenz und Zusammensetzung von Verbindungen mit Hilfe der Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung und auf Grund von Abkühlungskurven ermitteln kann.

Die Methode wird dann an den von Kurnakow untersuchten Natriumamalgamen durchgeführt. *Halban.*

---

92. Die Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen von Erich Brunner (Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 350—376. 1904). Verf. bestimmte die Dichte der Schmelzen der einzelnen Salze und ihrer Mischungen nach der Auftriebmethode. Einzelne Bestimmungen wurden durch Messung des spezifischen Volumens in einem graduierten Quarzröhrchen kontrolliert.

Um die Abweichung des Volumens der Mischung von der Summe der Volumina der Bestandteile des Gleichgewichts festzustellen, ermittelte Verf. die Volumenänderungen, welche beim Mischen der Schmelzen der neutralen Salzpaare stattfinden. Zur Ermittlung des Gleichgewichts $NaBr + KCl \rightleftarrows KBr + NaCl$ wurden ausser den Dichten der einzelnen Salze die Volumenänderungen:

$$NaCl + KCl,\ NaBr + KBr,\ NaCl + NaBr,\ KCl + KBr$$

bestimmt. Unter der Annahme, dass die Umsetzung beim Gleichgewicht um 50 % sich bewegt, lässt sich dann die Gesamtabweichung berechnen, wenn man annimmt, dass die einzelnen Volumenänderungen durch Anwesenheit der übrigen Salze nicht beeinflusst werden. Beide Annahmen dürften wohl genügend zutreffen, die angenäherte Richtigkeit der ersten ergibt sich aus den Resultaten der Arbeit selbst. Die Volumenänderungen, welche beim Mischen der reagierenden Paare selbst stattfinden, sind dabei vom Verf. allerdings nicht berücksichtigt. Die Resultate, die natürlich nur grobe Näherungswerte darstellen, deuten die Regel an, dass das Metall mit kleinerm Atomgewicht zu dem höherwertigen Säureradikal strebt. *Halban.*

---

93. Über die Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf die Schmelzen der Alkalicarbonate von N. M. v. Wittorff (Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 187—196. 1904). In der Reihe: Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3 nimmt der Partialdruck des CO_2 über der Schmelze mit steigendem Atomgewicht ab. Verf. zeigte dies einerseits, indem er bei gleichem CO_2-Druck die geschmolzenen Carbonate bis zur Gewichtskonstanz erhitzte und den Gewichtsverlust bestimmte, anderseits, indem er die Lösungen der Schmelzen mit $AgNO_3$ versetzte. Die Lösung des geschmolzenen Cs_2CO_3 gab einen rein weissen Niederschlag, während die Niederschläge der andern Lösungen mit fallendem Atomgewicht des Metalls dunkler gefärbt waren. Die Dissociation ist in allen Fällen sehr gering: z. B. enthält die Na_2CO_3-Schmelze, die mit einem CO_2-Druck von 0·07 Atm. im Gleichgewicht steht, bei 870° 0·4 % freies Oxyd.

Wie ältere, aber nicht einwandfreie Arbeiten zeigten, verdrängt SiO_2 aus den Schmelzen der Alkalicarbonate nicht praktisch das gesamte CO_2. Verf. untersuchte die einzelnen Gleichgewichte. Es ergibt sich, dass der CO_2-Gehalt der Schmelzen mit der Temperatur abnimmt und mit dem Partialdruck des CO_2 zunimmt, wie vorauszusehen. Letztere Abhängigkeit wächst mit dem Atomgewicht des Alkalis. Die Gleichgewichte liegen bei beträchtlichen CO_2-Gehalten, z. B. bleiben beim Zusammenschmelzen je eines Äquivalentes SiO_2 und K_2CO_3 bei 870° 19 % K_2CO_3 unzersetzt. *Halban.*

---

94. Über die Einwirkung von Titansäureanhydrid auf Natriumcarbonat von D. P. Smith (Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 332—336. 1903). Geht man von je einem Mol Na_2CO_3, bzw. K_2CO_3 und TiO_2 aus, so ergeben sich bei 900—1000° und einem Kohlensäuredruck von einer Atmosphäre Gleichgewichte:

$$0{\cdot}29\, Na_2CO_3 + 0{\cdot}29\, TiO_2 \rightleftarrows 0{\cdot}71\, Na_2TiO_3 + CO_2\,,$$

bzw.:

$$0{\cdot}65\, K_2CO_3 + 0{\cdot}65\, TiO_2 \rightleftarrows 0{\cdot}35\, K_2TiO_3 + CO_2\,.$$

Verf. meint, man könne aus diesen Daten keine Schlüsse in bezug auf die relativen Affinitäten des Natrium-, bzw. Kaliumoxyds zur Titansäure ziehen, da ein solcher Schluss nur zulässig wäre, „wenn in beiden Schmelzen die Menge des gelösten CO_2 dieselbe wäre.“ Das ist ein Irrtum. Die beiden Schmelzen stehen im Gleichgewicht mit CO_2 von gleichem Druck und gleicher Temperatur, das gelöste CO_2 hat also in beiden das gleiche Potential.

---

95. Über den Einfluss des Drucks auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens von G. Tammann (Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 448—454. 1903). Auf Grund der von Roberts-Austen, Le Chatelier und Charpy gefundenen Daten wird der Einfluss des Drucks auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens diskutiert. *Halban.*

---

96. Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes von Rudolf Vondráček (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 24—40. 1904). Verf. fand bei der Untersuchung der Katalyse des Ammoniumnitrits in wässeriger Lösung durch Platinschwarz periodisch schwankende Werte der Reaktionsgeschwindigkeit und erklärt dies durch die Annahme, dass die Reaktion in zwei Stufen erfolge.

Die beiden Teilreaktionen, Oxydation des Ammoniaks durch das sauerstoffbeladene Platinschwarz und folgende Reduktion der salpetrigen Säure durch den „reduzierten“ Katalysator liessen sich einzeln verwirklichen. Das verwendete Platinschwarz oxydiert schon bei Zimmertemperatur Ammoniak, sowie dessen Salze in wässeriger Lösung, sogar in saurer Lösung blieb die Reaktion nicht aus. Der Katalysator gibt dabei etwa 3·2 % Sauerstoff ab und verliert dabei sowohl seine Fähigkeit zu oxydieren, als auch sein typisches Aussehen: das feine Pulver ballt sich zu dicken Flocken zusammen.

Das so „reduzierte“ Platinschwarz reduziert freie salpetrige Säure, macht aber aus Nitritlösungen nur einen kleinen Bruchteil des Stickstoffs frei. Da auch dieser ausbleibt, wenn eine entsprechende Menge Alkali zugesetzt wird, nimmt Verf. an, dass nur die hydrolytisch abgespaltene Säure reduziert wird. Auf diese Weise wieder mit Sauerstoff beladen, besitzt das Platinschwarz wieder alle ursprünglichen Eigenschaften. *Halban.*

97. Kupfer und Sauerstoff von E. Heyn (Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 1—23. 1904). Kupferoxydul löst sich in geschmolzenem Kupfer, und die gefundene Schmelzpunktserniedrigung stimmt mit der berechneten gut überein.

Der eutektische Punkt liegt bei ca. 1084°, und das eutektische Gemenge enthält 3·4—3·5 % Cu_2O.

Mischkristalle scheinen auf der Seite des Kupfers nicht aufzutreten, da sich Proben mit einem Cu_2O-Gehalt von 0·08 % deutlich heterogen erwiesen. Auch gelingt es nicht, durch plötzliches Abkühlen feste Lösungen zu erhalten. Ob der zweite Bestandteil des eutektischen Gemisches Cu_2O oder eine Lösung von Kupfer in dem Oxydul ist, konnte Verf. nicht entscheiden. *Halban.*

---

98. Über die Leitfähigkeit gesättigter wässeriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid von R. G. v. Name (Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 108—111. 1904). Dieselbe ist für beide Sulfide von der Grössenordnung:

$$x_{25} = 0{\cdot}01 \text{ bis } 0{\cdot}02\,.\,10^{-6}.$$

Halban.

---

99. Zur Darstellung kolloidaler Metalle von N. Castoro (Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 126—131. 1904). Durch Reduktion schwach alkalischer Lösungen mit Hilfe von Akroleïn erhielt Verf. die Hydrosole des Goldes, Platins und Palladiums. Auch die bisher noch nicht dargestellten kolloidalen Lösungen des Osmiums und Rutheniums wurden so erhalten. Allylalkohol erwies sich in sauerer Lösung als geeignetes Reduktionsmittel. Durch Reduktion einer neutralen Goldlösung mit Akroleïn lässt sich ein Goldspiegel erhalten. *Halban.*

---

100. Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd: Ein neues Verfahren zur Darstellung der Tellursäure von A. Gutbier und W. Wagenknecht (Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 260—263. 1904). Durch Oxydation alkalischer Suspensionen von TeO_2 mit H_2O_2 erhält man reine Tellursäure.

Halban.

---

101. Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs von Hans Euler (Zeitschr. f. anorg. Chemie 41, 93—96. 1904). Verf. empfiehlt zur Herstellung konstanter Nickelelektroden körniges, kobaltfreies Nickel nach Behandlung mit H_2SO_4 in einer Nickelsulfatlösung abwechselnd kathodisch und anodisch zu polarisieren und dann mit luftfreier Nickelsulfatlösung zu schütteln. Mit solchen Elektroden erhielt Verf. $Ni\frac{NiSO_4}{2}$-norm. = — 0·094 Volt, während Neumann — 0·022 Volt (die n-Kalomelelektrode = 0·560 gesetzt) erhielt. Da Verf. mit verschiedenen Nickelproben nahe übereinstimmende Werte erhielt, scheint die Angabe Neumanns entschieden zu hoch zu sein. *Halban.*

---

102. Das Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO von N. M. v. Wittorff (Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 85—92. 1904). Die Existenz der Verbindung N_2O_3 wird bewiesen. Andeutungen für eine andere Verbindung der beiden Komponenten finden sich nicht. *Halban.*

---

103. Über desmotrope Verbindungen (erste Abhandlung) von Otto Dimroth (Lieb. Ann. **335**, 1—112. 1904). Die ganze Mannigfaltigkeit auf dem Gebiete der Desmotropie, mit ihren Untergruppen: Allotropie, Pseudomerie und Tautomerie, lässt sich nach Ansicht des Verf. zurückführen auf Verschiedenheiten in den Geschwindigkeiten der beiden zugrunde liegenden inversen Reaktionen, und zwar auf Verschiedenheiten ihrer absoluten Werte und ihres Verhältnisses. Es war daher von Interesse, einen besonders günstig liegenden Fall nach den Methoden der chemischen Dynamik eingehend zu untersuchen.

Das Kondensationsprodukt von Malonsäuremethylester mit Diazobenzolimid, ein Triazolderivat, tritt sowohl in der Enolform (I), als in der Ketoform (II) auf:

```
            C6H5                              C6H5
             |                                 |
             N                                 N
    I.      / \                     II.       / \
           N   C.OH                          N   C=O
           ||  ||                            ||  |
           N—C.CO2CH3                        N—C<H
                                                 CO2CH3
```

die jede für sich wohlcharakterisiert, aber leicht ineinander überzuführen sind und in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander im Gleichgewicht stehen. Der Enolester ist eine verhältnismässig starke Säure, seine Dissociationskonstante wurde durch Leitfähigkeitsbestimmungen zu ca. 0·015 ermittelt (das Verdünnungsgesetz war nicht mehr streng gültig). Er lässt sich daher mit Alkalien titrieren; da aber in Lösung auch der Ketoester langsam von Alkalien angegriffen wird, musste zur Titration eine neutrale Flüssigkeit, — ein Gemisch von Jodid- und Jodatlösung, angewandt werden, aus dem nur der Enolester, und zwar rasch und quantitativ, Jod abscheidet. Mit Hilfe dieser Bestimmungsmethode konnten in verschiedenen Lösungsmitteln und unter verschiedenen Bedingungen sowohl die Gleichgewichte, als die Umwandlungsgeschwindigkeiten Enol → Keto gemessen werden. Im Gleichgewicht herrscht unter allen Umständen die Ketoform vor; das Verhältnis Enol : Keto ist:

in Äther, Benzol, Chloroform	$= 1:\infty$
„ Äthylalkohol	$= 1:300$
„ Methylalkohol	$= 1:150$
„ Wasser	$= 1:14$.

Die Geschwindigkeitsmessungen ergaben sehr gute Konstanten nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen. Abweichungen davon in ätherischer Lösung blieben unaufgeklärt, solche in wässeriger Lösung rührten von Übersättigung an dem sehr schwer löslichen Ketoester her und konnten durch einen Kunstgriff vermieden werden. Auffallend waren die hohen Temperaturkoeffizienten der Umlagerungsgeschwindigkeit. Es ist k_{25}/k_{15}:

in Wasser	$= 4{\cdot}6$
„ Äthylalkohol	$= 4{\cdot}5$
„ Chloroform	$= 5{\cdot}3$.

Ähnlich hohe Werte sind bisher nur bei Enzymwirkungen und bei der Rohrzuckerinversion durch $H^{\cdot}$-Ionen (in letzterm Falle berechnet sich $k_{25}:k_{15}$ ebenfalls zu 4·5) beobachtet worden. Man wird daher Aussicht haben, bisher nicht bekannte desmotrope Formen bei recht niedrigen Temperaturen aufzufinden, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit in die stabile Form so enorm herabgesetzt ist.

Ausserordentlich hoch ist auch der Einfluss des Mediums auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. Auf 25° umgerechnet ergab sich die Konstante:

in Wasser	=	0·000023
„ Methylalkohol	=	0·0053
„ Äthylalkohol	=	0·0102
„ in Aceton	=	0·0527
„ Äther	= ca.	0·13
„ Chloroform	=	0·27,

also um so grösser, je geringer die dissociierende Kraft des Lösungsmittels, bzw. seine Dielektrizitätskonstante ist. In frühern Fällen war gerade der entgegengesetzte Einfluss beobachtet worden, hier aber zeigt sich auch an den Gleichgewichtswerten eine Begünstigung der Ketoform durch die nicht dissociierenden Lösungsmittel. Man muss daher annehmen, dass der undissociierte Anteil des Enolesters es ist, der die Umlagerung erleidet. In der Tat wird in wässeriger Lösung die Geschwindigkeit herabgesetzt, wenn man die Lösung verdünnt, also die Dissociation steigert; dagegen wird die Geschwindigkeit erhöht, wenn man durch gleichionige Zusätze — Natriumsalz des Enolesters oder Salzsäure — die Dissociation zurückdrängt, und zwar entspricht die Beeinflussung auch der Grössenordnung nach der Änderung in der Konzentration des nichtdissociierten Anteils, wie sie sich auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen auf bekanntem Wege berechnet[1]). Danach ist hier bei einem an sich stark dissociierten Stoffe gerade der elektrisch neutrale Anteil für eine Reaktionsgeschwindigkeit massgebend, eine entschiedene Stütze für die Ansicht, dass keineswegs alle charakteristischen Reaktionen Ionenreaktionen sein müssen.

Häufig wird die desmotrope Umwandlung durch intermediäre Wasserbindung erklärt; im vorliegenden Fall ist dies ausgeschlossen. Zwar kristallisiert der Enolester meist mit einem Molekül Wasser, aber in Lösung ist dasselbe vollständig abdissociiert, wie durch kryoskopische Bestimmung in Ameisensäure gezeigt wurde, und ferner erleidet auch der wasserfreie Enolester in ganz trockenem Zustande eine langsame, aber stetige Ketonisierung.

Die Unterschiede der Umlagerungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln und ihre absoluten Werte werden besonders anschaulich, wenn man aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten die Zeit berechnet, deren ein Molekül im Durchschnitt für die Umlagerung Enol → Keto bedarf, sowie den entsprechenden Wert für die inverse Umlagerung aus der Kombination der gemessenen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten. Ohne weitere Annahmen als die Molekularhypothese und die dynamische Auffassung des Gleichgewichtszustands kommt Verf. so zu Werten für die „Oszillationsperiode“ eines Moleküls. Die mittlere Dauer einer Oszillation:

Enol → Keto → Enol

beträgt bei 25°, je nach dem Lösnngsmittel, 20 Tage bis 15 Monate. Im Sinne der kinetischen Gastheorie müsste man natürlich annehmen, dass mit diesen Werten nur die „extremen Überschreitungen der mittlern Weglängen“ gemessen werden, während kleinere Oszillationen, die nicht bis zum Bindungswechsel führen, viel häufiger stattfinden. *Fr. Auerbach.*

[1]) Vgl. jedoch H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 5 (1905).

104. Über den Zerfall von gelöster Soda in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd von F. W. Küster und Max Grüters (Ber. d. d. chem. Ges. 36, 748—752. 1903). Sodalösungen sind bekanntlich nicht unerheblich hydrolysiert, enthalten somit den entsprechenden Betrag des Ions HCO_3', welches seinerseits die Gegenwart von Kohlensäure und Kohlendioxyd voraussetzt. Es wird demnach von dem Partialdrucke des Kohlendioxyds in einer Sodalösung abhängen, ob dieselbe aus der Luft Kohlendioxyd aufnehmen oder solches an sie abgeben wird. Verff. zeigen zunächst, durch in Silberflaschen mit aufgeschraubtem Silberkühler angestellte Versuche, bei welchen durch andauerndes Kochen die atmosphärische Luft ausgeschlossen war, dass zwischen der Entweichungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds und der gebildeten Natriumhydroxydmenge ein Zusammenhang dergestalt besteht, dass das aus ihnen gebildete Produkt annähernd konstant ist. Im weitern teilen sie Versuche, den Partialdruck des Kohlendioxyds in der Lösung festzustellen, mit.

Zu diesem Zweck brachten sie in ein spiralförmig aufgewundenes, 7 m langes 1 cm weites Rohr aus Feinsilber, 300 ccm norm. Natriumcarbonatlösung und leiteten bei konstanter Temperatur einen aus Natronlauge mit Nickelelektroden entwickelten Knallgasstrom eine bestimmte Zeit hindurch. Die Menge des Knallgases bestimmten sie durch ein in den Stromkreis geschaltetes Kupfervoltameter, das entweichende Kohlendioxyd fingen sie in titriertem Barytwasser auf. Bei 90° ist die Reaktionsgeschwindigkeit bequem verfolgbar. Es ergibt sich, dass das entweichende Gas in bezug auf CO_2 0·0000048-norm. ist, somit einen Druck von 0·000072 Atm. oder 0·0055 cm Hg ausübt. Da sich der Partialdruck der reinen atmosphärischen Luft an Kohlendioxyd im Mittel zu 0·0004 Atm. annehmen lässt, so nimmt bei 90° eine normale Sodalösung aus der Luft CO_2 unter Bicarbonatbildung auf. Ist einmal von der Sodalösung 10 % in $NaOH$ umgewandelt, so hat das entweichende Gas nur noch den Partialdruck 0·000026 Atm. gleich 0·0019 cm Hg, seine Entwicklungsgeschwindigkeit ist also auf rund ein Drittel herabgesunken.

A. Kanitz.

---

105. Zur Konstitution der α-Pyridone von Hugo Kauffmann (Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1062—1063. 1903). Für die Konstitution der Pyridone sind zwei Formeln in Vorschlag gebracht:



Nach Formel I, der gebräuchlichern, werden sie als Säureamide und -derivate eines Dihydropyridins, nach Formel II als Derivate des Pyridins mit fünfwertigem Stickstoff und einem Brückensauerstoff aufgefasst.

Verf. findet, dass die Dämpfe der α-Pyridone, wie die Dämpfe der Pyridinderivate unter dem Einfluss von Teslaströmen mit violetter bis blauer Farbe zu leuchten vermögen. Säureamide leuchten dagegen nach allen bis jetzt gemachten Erfahrungen entweder gar nicht, oder sie zeigen nur einen schwachen, gelben Schein. Danach ist Formel I vollständig auszuschliessen und Formel II als die richtige anzunehmen.

A. Kanitz.

---

106. Über Verseifungsgeschwindigkeit und Affinitätsgrösse des Malonsäurediäthylesters von Heinrich Goldschmidt und Viktor Scholz (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1333—1341. 1903). Versuche ergeben, dass von den zwei Reaktionsstufen: Bildung eines Salzes des Monoäthylesters und Weiterverseifung desselben zu einem Malonat, die erste Reaktion mit einer etwa hundertfach grössern Geschwindigkeit verläuft wie die zweite. Somit kann man die erste Reaktionsstufe ganz so untersuchen, wie die Verseifung eines Esters einer einbasischen Säure. Zeigt der Malonsäureester in wässeriger Lösung keine sauern Eigenschaften, so wird für ihn die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung gelten, zeigt derselbe aber solche, so wird dadurch ein Teil des Alkalis gebunden, und der zeitliche Verlauf der Reaktion wird sich mehr dem einer Reaktion erster Ordnung nähern.

Wegen der grossen Geschwindigkeit der Reaktion war die grösste der von den Verff. untersuchten Konzentrationen 0·005-normal. Die für eine Reaktion zweiter Ordnung berechneten Konstanten zeigen die Neigung, mit dem Fortschritte des Vorgangs etwas zu fallen. Wie Verff. zeigen, hat das aber nur einen rein äusserlichen Grund: Sie mussten den Säureüberschuss bei den Gehaltsbestimmungen mit einer schwachen Base zurücktitrieren, um eine Weiterverseifung zu umgehen, und da die Malonäthylestersäure eine schwache Säure ist, zeigt der Indikator den Neutralisationspunkt fortschreitend immer früher an. Die Anfangskonstanten aus allen Versuchsreihen sind, wie immer auch die Konzentration geändert wird, miteinander in guter Übereinstimmung. Als Mittel erhält man aus ihnen $k = 112{\cdot}4$ bei 25°.

Demnach kommen dem Malonsäureester in wässeriger Lösung, im Gegensatz zu Vorländers (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 268) Untersuchungen, keine sauern Eigenschaften zu. *A. Kanitz.*

---

107. Über die Tautomerie der o-Aldehydsäuren von Rud. Wegscheider (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1541—1544. 1903). Die Opiansäure hat nach Ostwald die Affinitätskonstante 0·0882. Die Nitroopiansäure, der nach Liebermann die Stellung: $COH:COOH:OCH_3:OCH_3:NO_2 = 1:2:3:4:6$ zukommt, besitzt nach des Verf. Messungen nur die Affinitätskonstante 0·00029. Da der Eintritt der Nitrogruppe immer erhöhend auf die Affinitätskonstante einwirkt, so nimmt Verf. an, dass die Nitroopiansäure in wässeriger Lösung zum grössten Teil nicht als Carbonsäure vorhanden ist, sondern ihr die tautomere Formel:

$$C_6H(NO_2)(OCH_3)_2 \left\langle \begin{matrix} CH(OH) \\ \quad > O \\ CO \end{matrix} \right.$$

entspricht. Schreibt man aber der Nitroopiansäure die Oxylaktonformel zu, so macht ihre ausserordentlich kleine Affinitätskonstante es wahrscheinlich, dass auch Dioxylaktone schwache Säuren sind. „Dann ist es kaum möglich, Dicarbonsäuren, deren Affinitätskonstante etwa den Wert 0·01 übersteigt, die wiederholt in Erwägung gezogene Dioxylaktonformel zuzuschreiben. Insbesondere ist die von Anschütz vertretene Annahme, dass die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure durch die Auffassung der Maleïnsäure als Dioxylakton zu erklären sei, kaum zulässig.“ *A. Kanitz.*

---

108. Über das Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Palladiummohr von E. Knoevenagel und W. Heckel (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2816—2822. 1903). **Über das Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferpulver** von E. Knoevenagel und W. Heckel (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2823—2829. 1903). Verff. finden, dass, wenn Benzhydrol erhitzt wird, bei ca. 280° eine Wasserstoffentwicklung wahrnehmbar ist, die durch Erhöhung der Temperatur auf 297° noch vermehrt wird. Bei Gegenwart von Palladiummohr erfolgt schon bei 200° eine deutlich wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung, deren Geschwindigkeit bis 290° ansteigt. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklungsgeschwindigkeit von der Temperatur darstellt, gleicht ganz der von Hoitsema (**17**, 10) beobachteten Zersetzungskurve des Palladiumwasserstoffs. Danach scheint in Gegenwart von Palladiummohr schon bei 200° die gesamte, aus dem Benzhydrol abspaltbare Wasserstoffmenge frei zu werden und das Steigen der beobachtbaren Entwicklungsgeschwindigkeit bis 290°, daher zu rühren, dass der Wasserstoff bei niedriger Temperatur teilweise vom Palladiummohr zurückgehalten wird. In Übereinstimmung mit dieser Annahme ist die gebildete Menge Benzophenon zwischen 200—290° fast dieselbe. Bei 290° in Gegenwart kleiner Mengen Palladiummohrs lässt sich die Spaltung nach dem Schema:

$$(C_6H_5)_2CH.OH = H_2 + (C_6H_5)_2CO$$

gut verfolgen. Die für eine monomolekulare Reaktion berechneten Konstanten sind — wenn man die für die allererste Zeit der Reaktion erhaltenen weglässt — in befriedigender Übereinstimmung.

Wird Benzhydrol mit Kupferpulver erhitzt, so bildet sich bei 210—220° hauptsächlich Benzhydroläther nach dem Schema:

$$2(C_6H_5)_2CH.OH = H_2O + [(C_6H_5)_2CH]_2O;$$

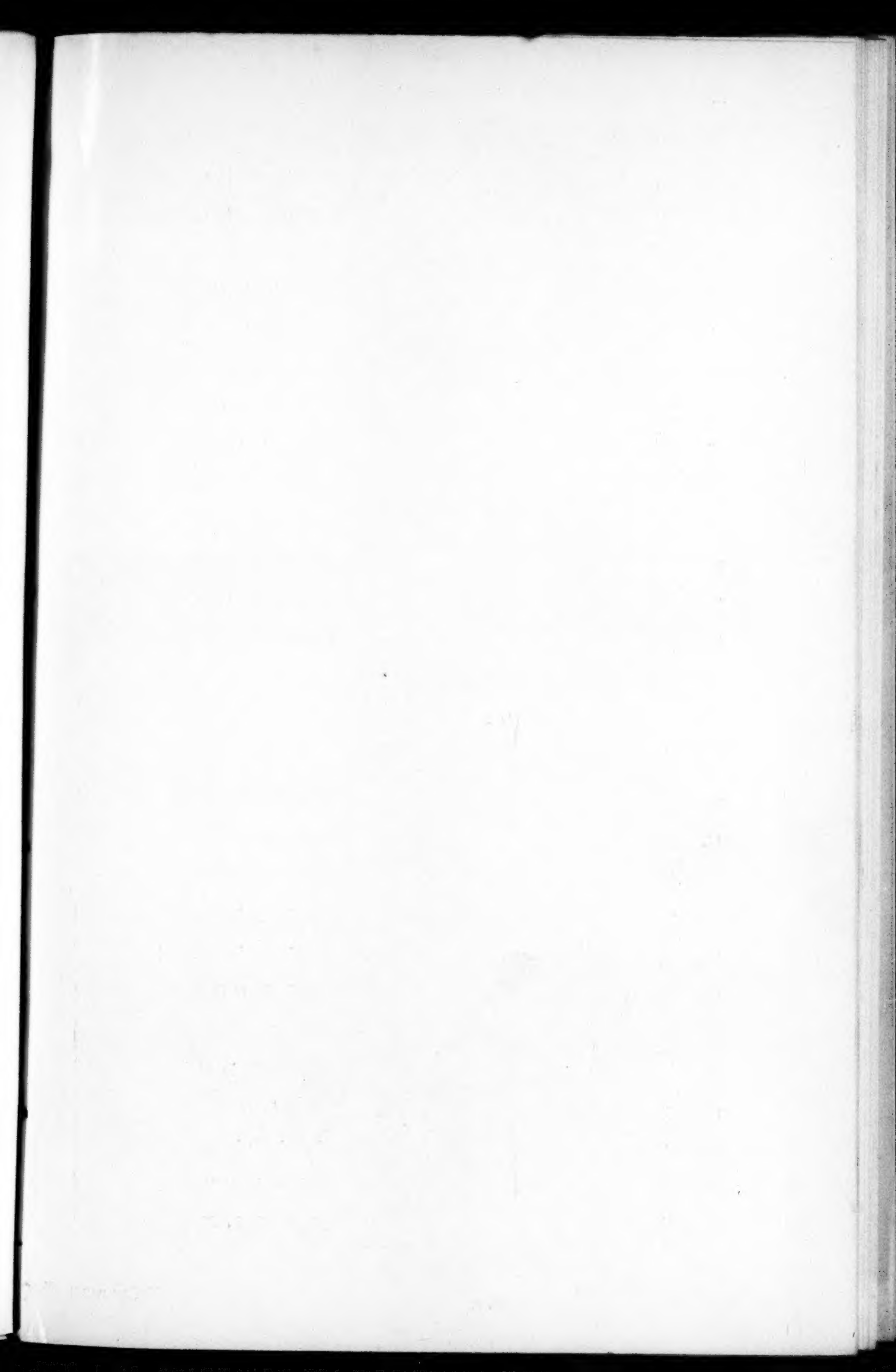
steigert man die Temperatur, so geht die Reaktion nach dieser, sowie nach der für die Katalyse mit Palladiummohr geltenden Formel vor sich, wobei noch durch Nebenprozesse andere Reduktionsprodukte, Tetraphenyläthan, Diphenylmethan, entstehen.

Die zwei verschiedenen Katalysatoren Kupfer und Palladium beschleunigen also verschiedene der möglichen Vorgänge. *A. Kanitz.*

---

109. Über das Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylesters bei höhern Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr von E. Knoevenagel und J. Fuchs (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2848—2857. 1903). Aus Dihydrolutidindicarbonsäureester wird nach Versuchen der Verff. beim Erwärmen bis auf 300° Wasserstoff in Freiheit gesetzt. Der Wasserstoffabspaltungsvorgang wird durch Zusatz von geringen Mengen Palladiummohr ganz wesentlich beschleunigt. In der Hauptsache bildet sich Lutidindicarbonsäureester und Wasserstoff, doch lässt sich die ganze theoretisch abspaltbare Menge Wasserstoff nicht in Freiheit setzen. Bei 260° treten die Nebenreaktionen stark zurück und spielen sich in der allerersten Zeit der Reaktion ab, denn die für eine monomolekulare Reaktion berechneten Konstanten stimmen — nach Fortlassung der für die erste Zeit der Reaktion erhaltenen — gut miteinander überein. Durch weitere Steigerung der Temperatur kann man die Nebenreaktionen nicht vollkommen ausschliessen, indem dann aus dem Lutidindicarbonsäureester unter Äthylenentwicklung eine Carboxäthylgruppe ausgestossen und Lutidinmonocarbonsäureester gebildet wird.

A. Kanitz.



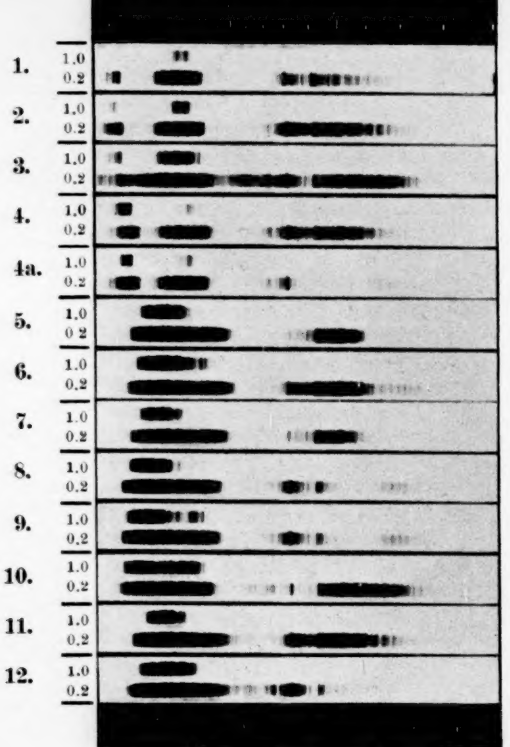

1. 1.0 0.2 Malachitgrün in C_2H_6O
2. 1.0 0.2 Brilliantgrün in C_2H_6O
3. 1.0 0.2 Säuregrün extra conc. in C_2H_6O
4. 1.0 0.2 Patentblau in C_2H_6O
4a. 1.0 0.2 Patentblau in $C_2H_6O + NH_3$
Diamidoderivate
5. 1.0 0.2 Parafuchsin in C_2H_6O
6. 1.0 0.2 Fuchsin in C_2H_6O
7. 1.0 0.2 Neufuchsin in C_2H_6O
8. 1.0 0.2 Methylviolett 2 B in C_2H_6O
9. 1.0 0.2 Kristallviolett 11 B in C_2H_6O
10. 1.0 0.2 Baumwollblau in C_2H_6O
11. 1.0 0.2 Säurefuchsin in H_2O
12. 1.0 0.2 Säureviolett in H_2O
Triamidoderivate

Fig. 2.

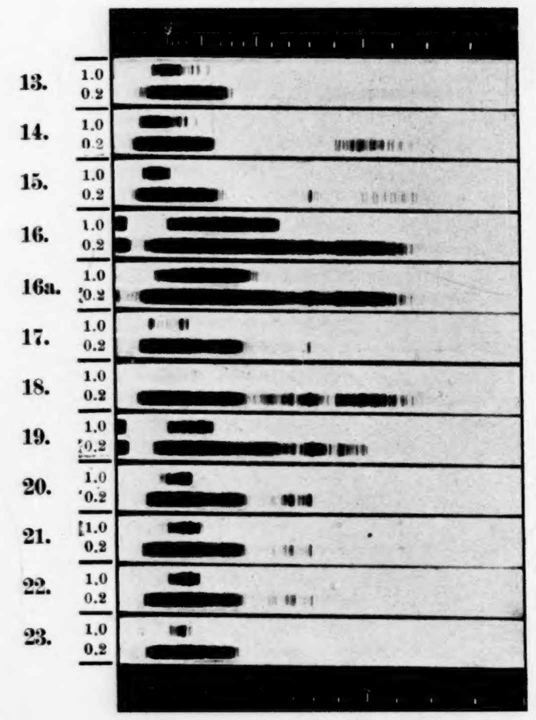

13. 1.0 0.2 Alkaliblau in H_2O
14. 1.0 0.2 Methylblau in H_2O
15. 1.0 0.2 Höchster Neublau in H_2O
16. 1.0 0.2 Rosolsäure in C_2H_6O
16a. 1.0 0.2 Rosolsäure in $C_2H_6O + NH_3$
Hydroxylderivat
17. 1.0 0.2 Rhodamin *G* in H_2O
18. 1.0 0.2 Violamin *R* in H_2O
19. 1.0 0.2 Fluoresceïn in H_2O
20. 1.0 0.2 Eosin in H_2O
21. 1.0 0.2 Phloxin *P* in H_2O
22. 1.0 0.2 Phloxin in H_2O
23. 1.0 0.2 Erythrosin in H_2O
Phtaleïne

Fig. 3.

K..nstante molekulare Konzentration:
..o. 1—35: 1 mg Mol in 100 ccm
No. 52—57: 1 mg Mol in 20 ccm
No. 57—63: 1 mg Mol in 50 ccm
Schichtdicken in mm, Wellenlängen in $\mu\mu$.



Fig. 1.

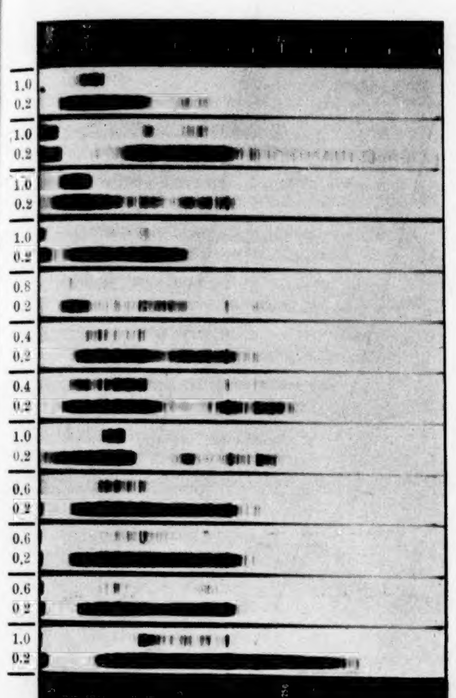


Fig. 4.

Rose bengale in H_2O

Auramin in C_2H_6O { Diphenylmethan-farbstoff

Viktoriablau B in C_2H_6O { Diphenylnaphtylmethan-farbstoff

Phosphin in C_2H_6O { Acridinfarbstoff

Azofarbstoffe aus Anilin:

Anilin-azo-α-naphtol in H_2SO_4

Anilin-azo-β-naphtol in H_2SO_4

Anilin-azo-α-naphtylamin in H_2SO_4

Anilin-azo-β-naphtylamin in H_2SO_4

Anilin-azo-β-2-naphtol-6-sulfosäure in H_2SO_4

Anilin-azo-β-2-naphtol-3·6-disulfosäure in H_2SO_4

Anilin-azo-β-2-naphtol-6·8-disulfosäure in H_2SO_4

Anilin-azo-resorcin in H_2SO_4

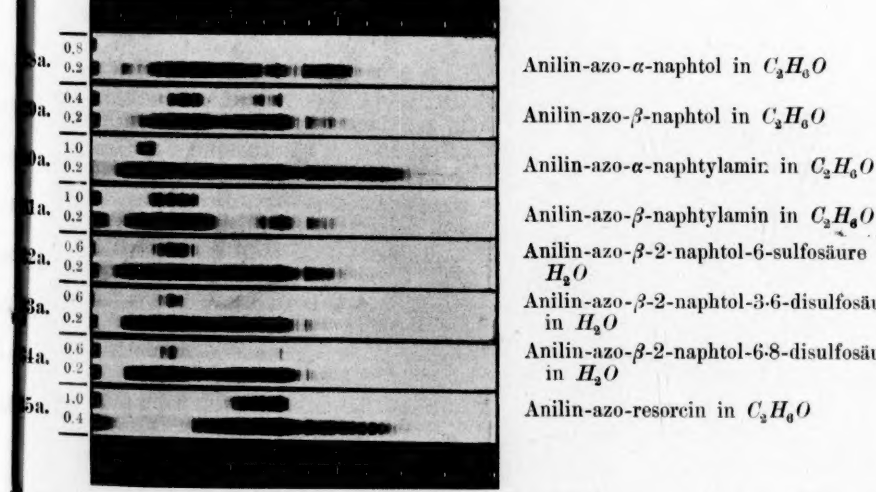


Fig. 5.

Azofarbstoffe aus Anilin:

Anilin-azo-α-naphtol in C_2H_6O

Anilin-azo-β-naphtol in C_2H_6O

Anilin-azo-α-naphtylamin in C_2H_6O

Anilin-azo-β-naphtylamin in C_2H_6O

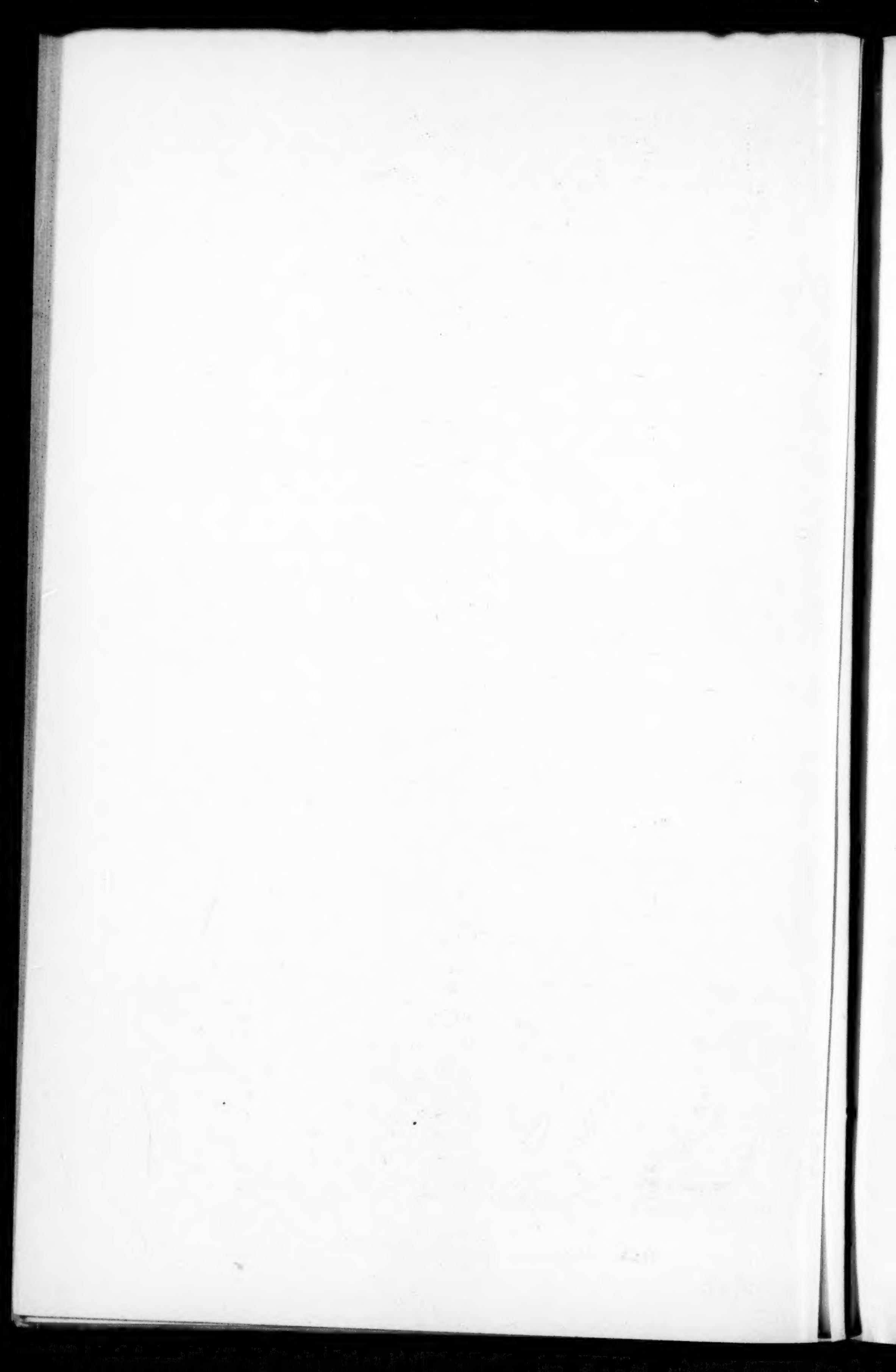
Anilin-azo-β-2-naphtol-6-sulfosäure in H_2O

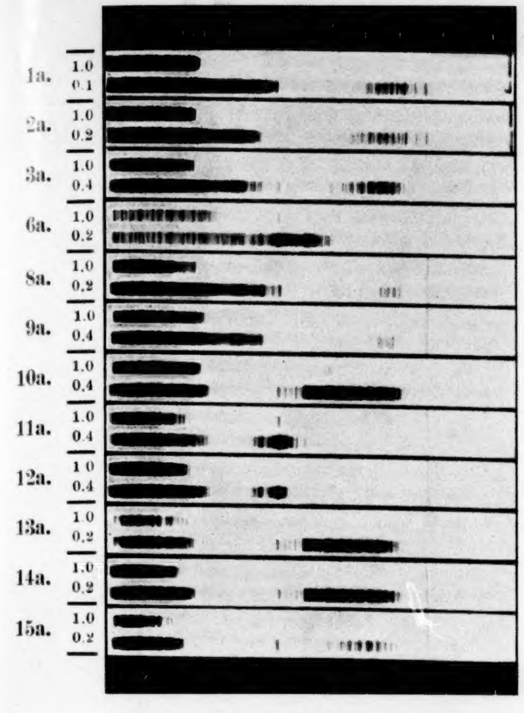
Anilin-azo-β-2-naphtol-3·6-disulfosäure in H_2O

Anilin-azo-β-2-naphtol-6·8-disulfosäure in H_2O

Anilin-azo-resorcin in C_2H_6O

..lhelm ..ngelmann in Leipzig.





Malachitgrün in $C_2H_6O + NH_3$
Brilliantgrün in $C_2H_6O + NH_3$
Säuregrün extra conc. in $C_2H_6O + NH_3$
} Diamidoderivate

Fuchsin in $C_2H_6O + NH_3$
Methylviolett in $C_2H_6O + NH_3$
Kristallviolett 11 B in $C_2H_6O + NH_3$
Baumwollblau in $C_2H_6O + NH_3$
Säurefuchsin in $H_2O + NH_3$
Säureviolett in $H_2O + NH_3$
Alkaliblau in $H_2O + NH_3$
Methylblau in $H_2O + NH_3$
Höchster Neublau in $H_2O + NH_3$
} Triamidoderivate

Fig. 6.

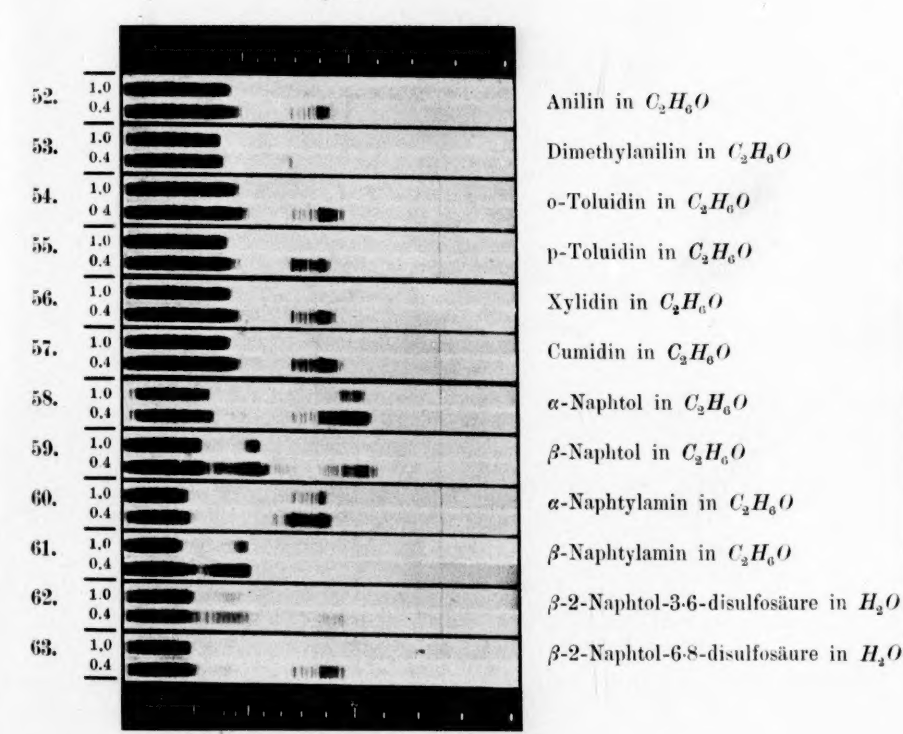
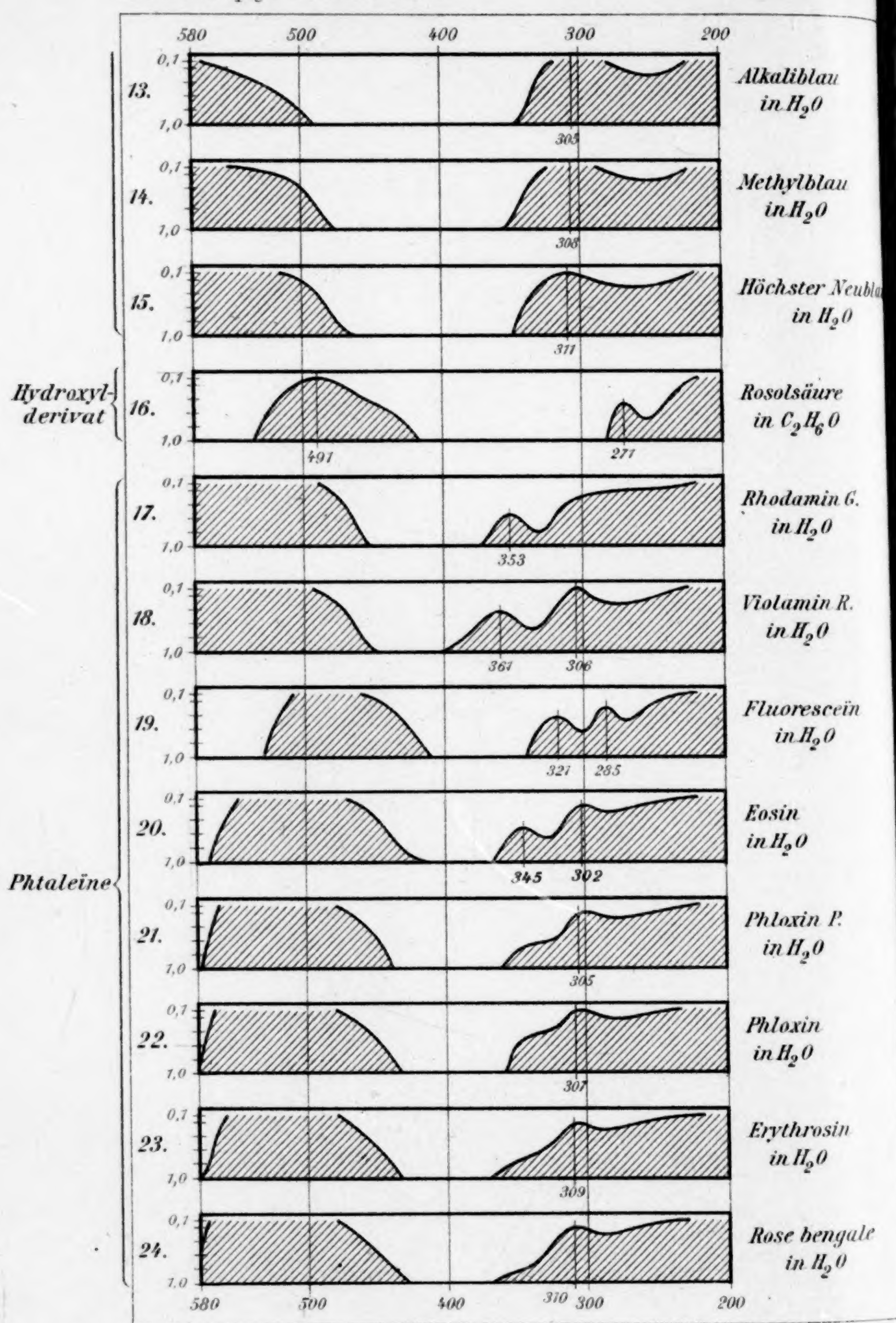


Fig. 7.

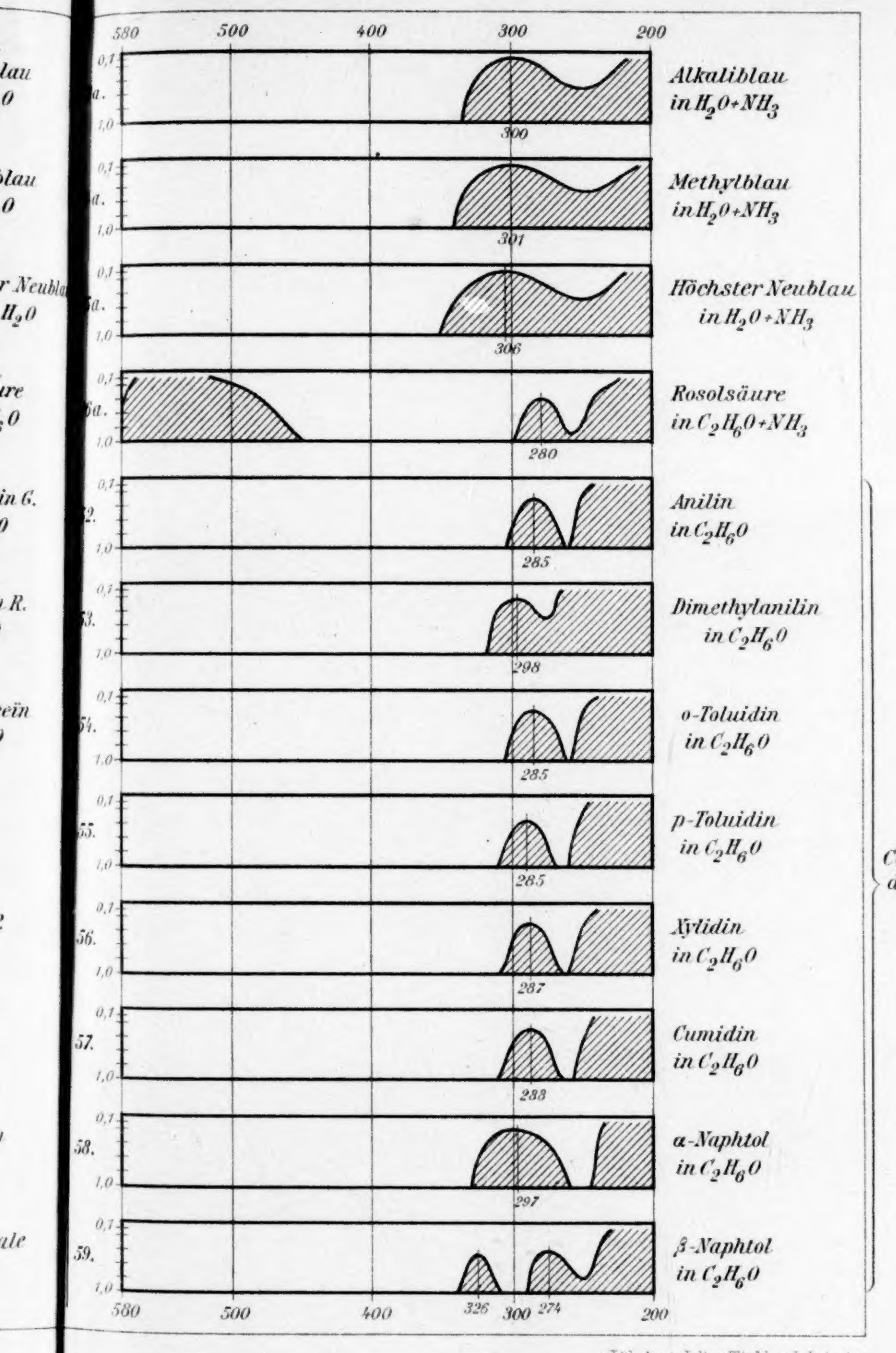
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



Krüss.

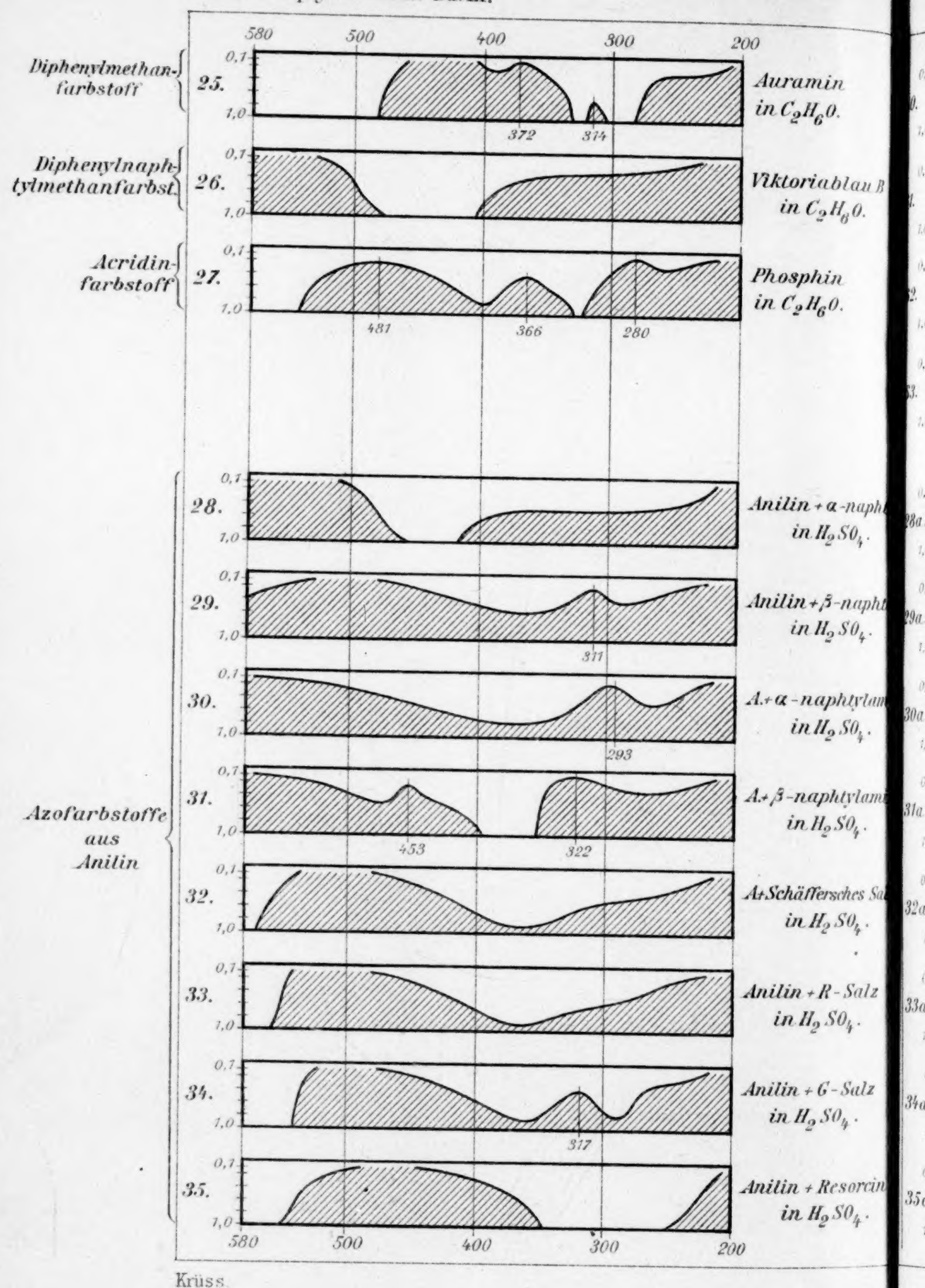
Verlag von Wilhelm Eng

Taf. IV.



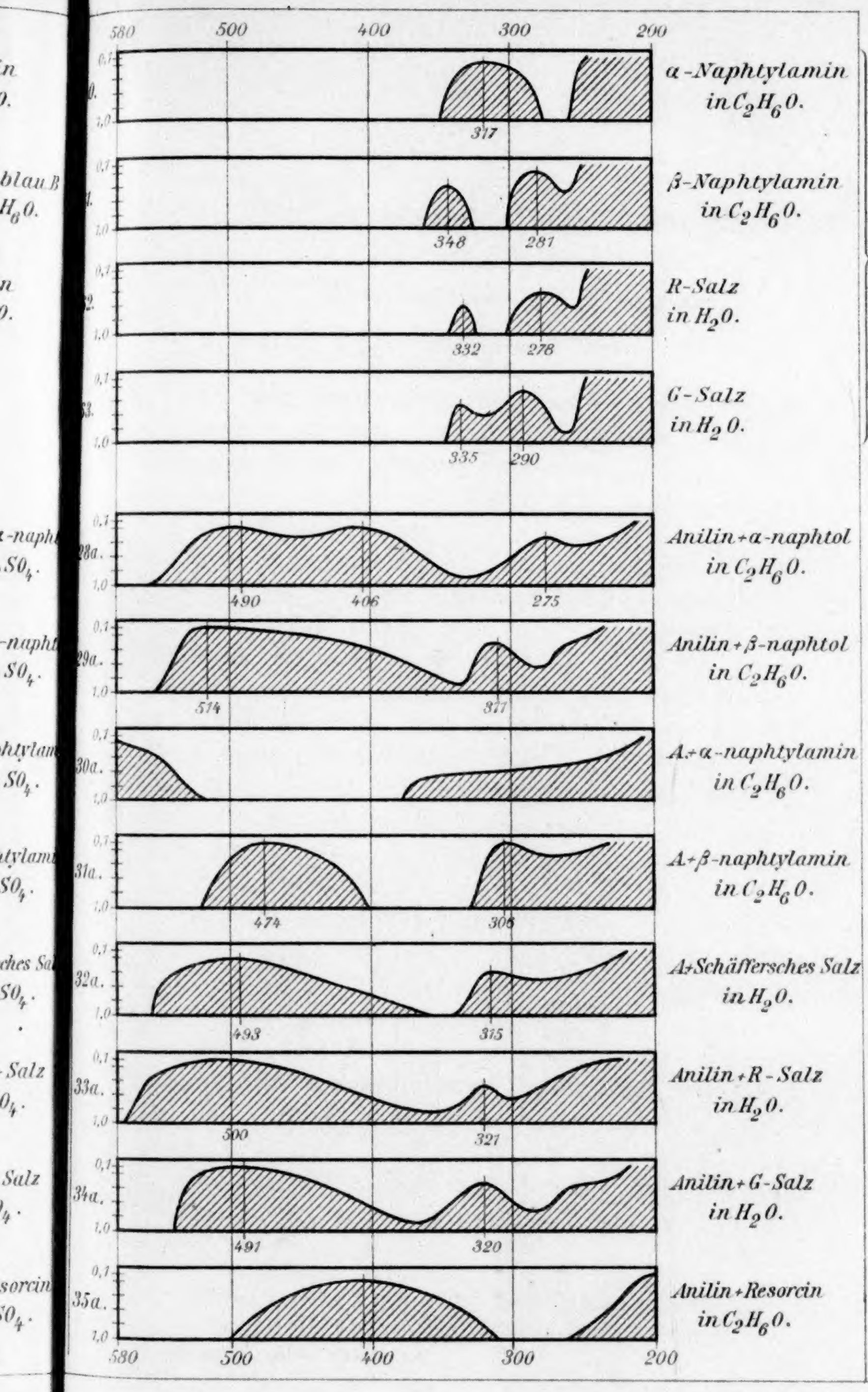
Lith. Anst. Julius Klinkhardt, Leipzig.

...: Wilhelm Engelmann in Leipzig.



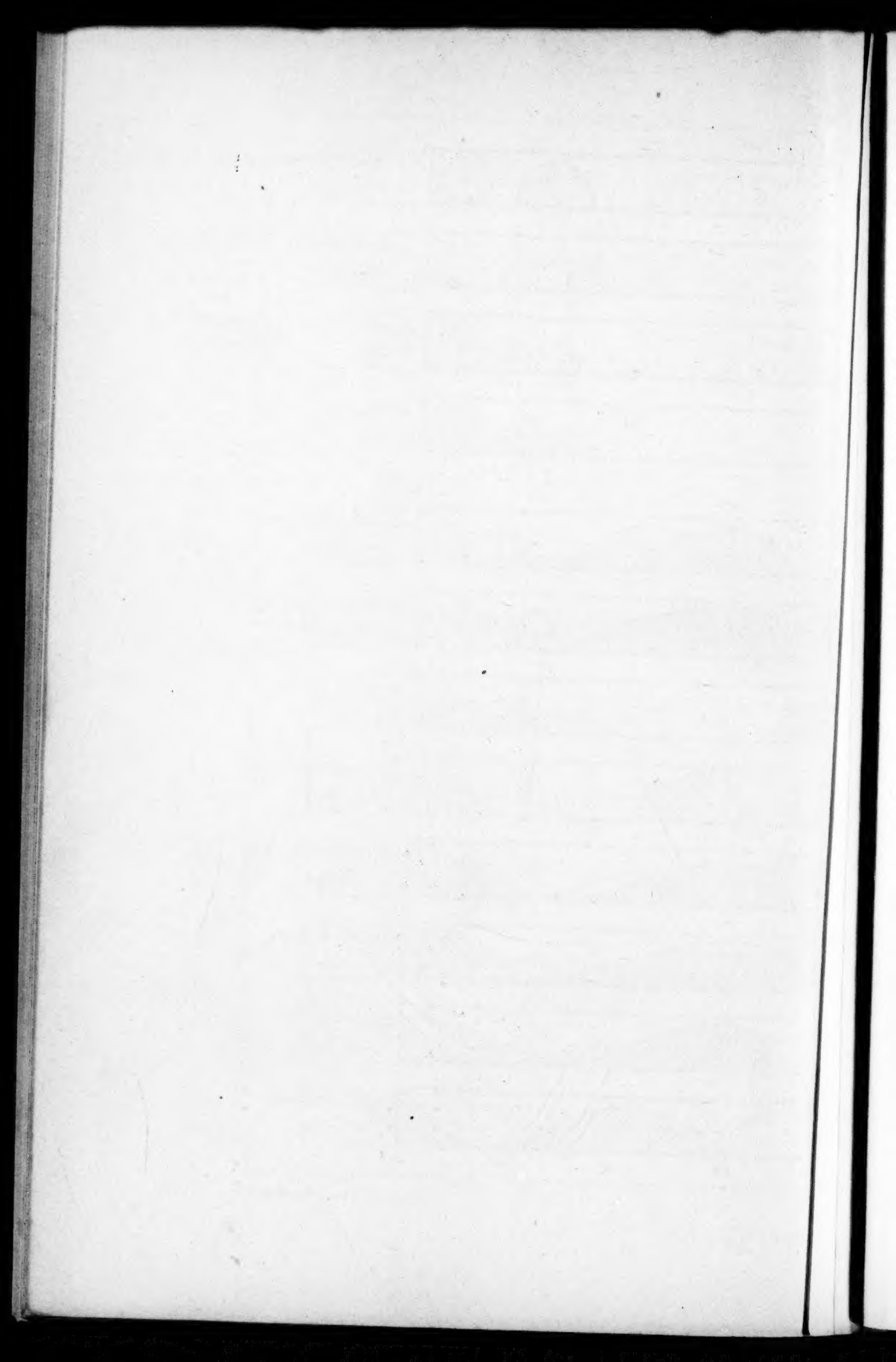
Krüss.

Verlag von Wilhelm Engelmann



Lith. Anst. Julius Klinkhardt, Leipzig.

...n Wilhelm [Eng]elmann in Leipzig.



Studien über Löslichkeitsbeeinflussung.

Von

Fr. Hoffmann und K. Langbeck.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Die erste Erklärung für die schon seit verhältnismässig früher Zeit bekannten Erscheinungen der Löslichkeitsbeeinflussungen chemisch indifferenter Körper verdanken wir Nernst (1889)[1]. Unter Anwendung der Dissociationstheorie auf Elektrolyte in verdünnten Lösungen ergaben sich etwa folgende Sätze:

In vollkommener Analogie mit der Gasdichte wird die Löslichkeit eines Körpers durch die Gegenwart beliebiger anderer Bestandteile in derselben Lösung, solange ihre Menge gering bleibt, nicht beeinflusst; wohl aber die eines Elektrolyten nach dem Prinzip des Massenwirkungsgesetzes durch die Anwesenheit eines seiner Ionen. Demgemäss bleibt die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten unverändert durch den Zusatz fremder Nichtelektrolyte oder auch Elektrolyte, ebenso auch die eines Elektrolyten durch Hinzufügung beliebiger Nichtelektrolyte oder Elektrolyte mit nur fremden Ionen; wohl aber wird sie herabgemindert, wenn man zu einem Elektrolyten einen andern setzt, der mit jenem ein gemeinschaftliches Ion hat.

Für den Verlauf der Beeinflussung in diesem Falle lässt sich ein einfaches Gesetz aufstellen, und die experimentelle Bestätigung, die es durch Nernst (1889)[2] und Noyes (1890 ff.)[3] erfuhr, bewies die Richtigkeit der gemachten Annahmen.

Selbst solche Vorgänge, die auf den ersten Blick der Theorie zu widersprechen schienen, zeigten bei genauer Betrachtung meist nur, dass die von Nernst gemachten Voraussetzungen nicht streng erfüllt waren.

Dennoch blieben aber auch unanfechtbare Ausnahmen bestehen, ja begannen sich mehr und mehr zu häufen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 372 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 241 (1890); **9**, 603 (1892); **26**, 152 (1898); **12**, 162 (1893).

[3]) Noyes und Abbot, Diese Zeitschr. **16**, 125 (1895) u. a.

In erster Linie kamen hier Untersuchungen über die Löslichkeit in Flüssigkeitsgemischen besonders in Alkohol und Wasser in Betracht. Erwähnt seien dazu nur die Arbeiten von Bodländer (1891 f.)[1]), der aber keineswegs immer die Bedingung der Schwerlöslichkeit des zu beeinflussenden Körpers erfüllte, von Antusch und Hollemann (1894 f.)[2]), die Acettoluidin, Phenylthioharnstoff u. a. benutzten, von Wenger[3]) und Roelofsen[4]), die mit Weinstein, von Bruner, (1898)[5]), der mit Jod in Gemischen verschiedener organischer Lösungsmittel arbeitete, und schliesslich von Skirrow[6]), der die Löslichkeit des Kohlenoxyds in binären organischen Gemischen untersuchte und ein rein additives Verhalten der Gemische hinsichtlich ihres Lösungsvermögens feststellte.

Die Ergebnisse wiesen überall auf deutliche Abweichungen, meist Erniedrigungen hin; doch kamen auch Maxima in den Löslichkeitskurven vor (bei Antusch und Hollemann), die durch Hydratbildung erklärt wurden.

Von ungleich grösserer Bedeutung wurde eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit der Absorption von Gasen in Lösungen verschieden dissociierter Stoffe beschäftigten. Setschenow (1875 ff.), Steiner (1894), Gordon (1895), Roth (1897), Braun (1900)[7]) und in neuerer Zeit Knopp[8]), Bohr[9]) und Geffcken[10]) fanden eine ziemlich starke Erniedrigung der Absorptionskoeffizienten in Lösungen guter Elektrolyte, während Nichtelektrolyte (z. B. Harnstoff bei Roth) im grossen und ganzen ohne wesentlichen Einfluss blieben. War in diesen Arbeiten durch die Wahl der Gase (Stickstoff, Stickoxydul usw.) die Annahme einer chemischen Wechselwirkung so gut wie ausgeschlossen, so kann das nicht mehr mit Sicherheit gelten vom Ammoniak, das Abegg und Riesenfeld[11]), von der schwefligen Säure, die Fox[12]) oder

---

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 308 (1891); **16**, 729 (1895).

[2]) Rec. trav. chim. **13**, 277 (1894); Chem. Centralblatt **1895**, I, 523. — Antusch, Dissert. Groningen 1894; Diese Zeitschr. **15**, 504 (1894).

[3]) Amer. Chem. Journ. **14**, 624 (1892); Zeitschr. f. analyt. Chemie **32**, 616.

[4]) Amer. Chem. Journ. **16**, 464 (1894); Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 100.

[5]) Diese Zeitschr. **26**, 175 (1898).

[6]) Diese Zeitschr. **41**, 139 (1902).

[7]) Diese Zeitschr. **33**, 721 (1900), worin auch die Literatur für die übrigen Arbeiten.

[8]) Diese Zeitschr. **48**, 97 (1904).

[9]) Wied. Ann. **68**, 502 (1899).

[10]) Diese Zeitschr. **49**, 257 (1904).

[11]) Diese Zeitschr. **40**, 84 (1902) und **45**, 461 (1903).

[12]) Diese Zeitschr. **41**, 458 (1902).

gar vom Schwefelwasserstoff, Jod und Brom, die Mac Lauchlan[1]) untersuchten. In der Tat glauben auch alle diese Verfasser, die starken Änderungen der Absorptionskoeffizienten chemischen Einflüssen zuschreiben zu müssen.

Die wirklichen Anomalien, die in den erstgenannten Arbeiten bestehen bleiben, fanden sich dann auch bei Lösungen von festen Körpern und Flüssigkeiten: Euler studierte (1899) die Löslichkeit des Äthylacetats in wässerigen Salzlösungen[2]) und fand in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den Gasen eine deutliche Abnahme der in Lösung gegangenen Menge bei Zusatz starker Elektrolyte (KNO_3, KCl, $NaCl$ usw.). Rothmund (1900)[3]) wählte Phenylthioharnstoff, und es zeigte sich hier, dass sich die einzelnen Salze in dem Grade der Beeinflussung sehr verschieden verhalten, und dass für dieses Verhalten besonders das Anion, weit weniger das Kation massgebend ist. Sulfate beeinflussen stark, Chloride schwächer, Nitrate am wenigsten, und in gleicher Reihenfolge Na, K, NH_4.

Aber dieser Einfluss ist nicht immer eine Erniedrigung, mitunter tritt auch (so bei $NH_4.NO_3$) eine Erhöhung der Löslichkeit ein. Die Versuche wurden von ihm in Gemeinschaft mit Wilsmore[4]) fortgesetzt (1902) mit K_2SO_4 in Phenol unter Hinweis auf die Wechselseitigkeit solcher Beeinflussungen.

Vor kurzer Zeit haben dann Biltz (1903)[5]) und Bogdan[6]) noch einmal mit Phenylthioharnstoff gearbeitet, und der erstere hat die bemerkenswerte Tatsache, die uns im folgenden noch eingehender beschäftigen wird, festgestellt, dass die Löslichkeit bei Gegenwart von Elektrolyten zunächst bis zu einem Maximum steigen kann, um dann erst in höhern Konzentrationen wieder abzusinken. Von den jüngsten Arbeiten seien nur noch zwei erwähnt: Geffcken[7]) untersuchte die Löslichkeitsbeeinflussung von $TlCl$ und $KBrO_3$ und fand ausnahmslos Erhöhungen, während Euler[8]) bei Äthyläther und Anilin durchweg Erniedrigungen beim Zusatz starker Elektrolyte beobachtete.

Man sieht, an Beobachtungsmaterial für Abweichungen vom ide-

---

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 600 (1903).
[2]) Diese Zeitschr, **31**, 360 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).
[4]) Diese Zeitschr. **40**, 611 (1902) und Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 675 (1901).
[5]) Diese Zeitschr. **43**, 41 (1903).
[6]) Ann. scientif. de Jassy **2**, 95 (1903).
[7]) Loc. cit.
[8]) Diese Zeitschr. **49**, 303 (1904).

alen Verhalten fehlt es ganz und gar nicht; aber eine die Erscheinungen zur Genüge erklärende Theorie liess auf sich warten. Nach dem Vorgange Nernsts[1]) wollten die meisten Autoren zunächst alles einfach dadurch erklären, dass das Lösungsmittel durch den Zusatz in seiner Natur geändert werde. Welcher Art sind aber solche Änderungen, und wie lassen sie sich zahlenmässig festlegen? Euler meinte, die Änderung des innern Druckes als Ursache ansehen zu müssen: Abnahme des innern Druckes müsste mit Abnahme der Löslichkeit verknüpft sein, in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, dass beides bei Elektrolyten relativ gross ist (Elektrostriktion). Rothmund dagegen ist der Ansicht, dass H_2O-Molekeln durch Ionen gebunden werden, wodurch der Lösung Lösungsmittel entzogen wird, so dass die Löslichkeit sinken muss.

Inzwischen war aber Herr Prof. Jahn durch seine Untersuchungen über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte (1900 ff.)[2]) mit Notwendigkeit dazu gedrängt worden, die der ganzen Theorie verdünnter Lösungen zugrunde liegenden Formeln wesentlich dahin zu erweitern, dass auch eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Partikeln mitberücksichtigt werde. Die im vorhergehenden geschilderten Anomalien bilden nämlich nur einen Fall unter mehrern andern, die sich in gleicher Weise störend geltend gemacht hatten. Sie alle von einem Gesichtspunkte aus zu erklären, für sie alle Formeln zu finden, die sich den Erscheinungen in vollkommenerm Masse, als es bei den bisherigen der Fall war, anpassen, das war die Aufgabe, die sich die so entstandene „Erweiterte Theorie verdünnter Lösungen“ stellte.

Auch Nernst schloss sich (1901) den hier ausgesprochenen Grundanschauungen an und entwickelte[3]) unter Zugrundelegung eines modifizierten Daltonschen Gesetzes für Lösungen eine Reihe von Formeln, bis Jahn in seiner letzten Abhandlung[4]) das ganze Gebiet auf der allgemeinsten Grundlage der Thermodynamik ausbaute.

Einen beträchtlichen Raum nahmen hierin die Erscheinungen der anomalen Löslichkeitsbeeinflussung ein. Eine Reihe von Formeln für verschiedene Spezialfälle waren entwickelt, aber eine experimentelle Bestätigung stand noch aus. Auf Anregung unseres hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Jahn, unterzogen wir uns deshalb gern der Aufgabe,

---

[1]) Theoretische Chemie II. 445 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 545f. (1900); **37**, 490f. (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **38**, 487 (1901).
[4]) Diese Zeitschr. **41**, 257 (1902).

eine Prüfung der Löslichkeitsbeeinflussung nach dieser Richtung hin vorzunehmen.

Die Resultate dieser Arbeit sind in zwei Dissertationen[1]) niedergelegt und sollen hier zusammenfassend wiedergegeben werden.

Versuche.

Für die Versuche erweisen sich als besonders geeignet schwache Säuren, die dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen. Die Theorie lässt sich für diesen Fall mit voller Schärfe entwickeln, und die Bestimmung der Löslichkeit lässt durch die Möglichkeit einer scharfen Titration an Einfachheit und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. Beachtet man die auf Grund der Theorie zu stellenden Anforderungen, vor allem einer geringen Löslichkeit und einer nicht zu grossen Dissociationskonstanten, so ist die Auswahl unter den bekannten Säuren nicht gross. Wir wählten Benzoesäure, Salicylsäure und *o*-Nitrobenzoesäure.

Die Benzoesäure ist recht rein zu erhalten; ihre Löslichkeit beträgt bei 25°: 0·028 Mol / 1000 g Wasser. Die Ostwaldsche Konstante ist $K.10^2 = 0{\cdot}006$[2]).

Die Salicylsäure ist ebenfalls hinreichend rein zu bekommen, ihre Löslichkeit ist bei 25°: 0·016 Mol / 1000 g Wasser. Die Ostwaldsche Konstante ist dagegen bereits $K.10^2 = 0{\cdot}102$[2]).

Noch stärker ist die *o*-Nitrobenzoesäure. Bei einer Löslichkeit von 0·044 Mol / 1000 g Wasser bei 25° beträgt die Dissociationskonstante bereits $K.10^2 = 0{\cdot}619$. Bei ihrer Reingewinnung erwuchsen Schwierigkeiten, die nicht ganz beseitigt, doch durch den Gang der Versuche für die Erscheinungen der Löslichkeitsbeeinflussung unschädlich gemacht werden konnten.

Von den gewählten drei Säuren wurde die Löslichkeit in reinem Wasser, in Lösungen von Nichtelektrolyten (Dextrose, Äthylalkohol, Isobutylalkohol, Rohrzucker und Lävulose) und Elektrolyten ($NaCl$, KCl usw.) bei je zwei Temperaturen bestimmt.

Die Versuchsanordnung entsprach der von Noyes[3]) angegebenen. Die zur Herstellung der gesättigten Lösungen verwandten Flaschen befanden sich an einer von einem Heissluftmotor in Bewegung gesetzten rotierenden Achse in einem Thermostaten Ostwaldscher Konstruktion.

---

[1]) Fr. Hoffmann, Inaug.-Dissert. Berlin 1903. — K. Langbeck, Inaug.-Dissert. Berlin 1904.

[2]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 1898, 176ff.

[3]) Diese Zeitschr. 9, 606 (1892).

Das Thermometer war in $^1/_{10}$-Grade geteilt, gestattete also, Schwankungen von einem Hundertstel deutlich wahrzunehmen. Nur selten traten Abweichungen von über 0·03° ein. Wollte im Hochsommer die Temperatur nicht auf 25° sinken, so wurde über dem Bade ein Trichter mit Eisstücken so aufgestellt, dass das Schmelzwasser hineintropfte. Diese Abkühlung kompensierte die Wärmezufuhr durch ein kleines Flämmchen ausgezeichnet.

Der wahre Wert der Temperatur wurde durch Vergleich mit einem Normalinstrument bei 25° zu 24·89°
„ 35° „ 34·82° ermittelt.

Die neuen Schüttelflaschen wurden nach sorgfältigem Reinigen einige Stunden lang mit Wasser ausgekocht und dann gedämpft; vor jedem Versuche nach gutem Ausspülen noch einige Minuten dem Dampfstrahl ausgesetzt und trocken geblasen. Zum Verschluss dienten massive Kautschukstopfen.

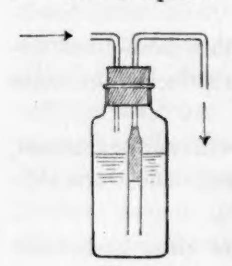


Fig. 1.

Alle geschüttelten Lösungen wurden filtriert. Hierzu diente eine auch schon früher verwandte Vorrichtung[1]) (vgl. Fig. 1).

Ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, der in den Hals der Schüttelflaschen passt, trägt in der einen Öffnung eine zweimal rechtwinklig gebogene, am einen Ende etwas erweiterte Glasröhre, in deren Erweiterung festgestopfte Glaswolle sitzt. In der andern Öffnung steckt ein einfaches, beiderseits offenes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr zum Einpressen von Luft. Dieser Apparat wurde nun in einer leeren Flasche im selben Bade vorgewärmt und dann vor dem Filtrieren mit dem Vollstopfen einer Schüttelflasche vertauscht.

Der Gang eines Versuches ist nun so: Die gereinigten und getrockneten Schüttelflaschen werden mit fester Säure in hinreichendem Überschusse und mit Flüssigkeit beschickt und mit dem gereinigten und trockenen Stopfen verschlossen, doch so, dass mit Hilfe eines zwischen Flaschenhals und Stopfen eingeklemmten Nickeldrahts die verdrängte Luft entweichen kann. Dieser Kunstgriff ist von besonderer Wichtigkeit für Versuche bei hohen Temperaturen, da es leicht vorkommt, dass der hohe innere Druck die Stopfen während des Schüttelns hinauspresst. Die so vorbereiteten Flaschen werden nun entweder direkt oder nach dem Vorwärmen in einem Bade von höherer Temperatur in den Ther-

[1]) Gewecke, Dissertation Berlin 1902.

mostaten gehängt und in etwa einer halben Stunde nach völligem Verschluss durch Entfernen des Drahtes zum Schütteln an der Achse befestigt.

Dann werden die Filter gestopft, mit heissem Wasser sorgfältig gewaschen, mit Alkohol nachgespült und durch Erhitzen im Trockenschrank und Durchsaugen von Luft mit der Luftpumpe getrocknet, um dann in leeren Schüttelflaschen im Thermostaten bis zum Gebrauche zu bleiben. Nach Beendigung des Schüttelns werden die vollen Flaschen von der Achse genommen und nach Vertauschen der Stopfen mit den Filtern etwa $^1/_2$ Stunde aufrecht sich selbst überlassen, um die Lösung absitzen zu lassen. Dabei wird durch Verschliessen der äussern Öffnung des Filterrohres mit einer Gummikappe dafür Sorge getragen, dass die Lösung nicht an die Glaswolle tritt, die doch bei längerer Berührung Alkali abgeben könnte. Zum Filtrieren wird nun mit einem Handgebläse Luft eingepresst, und die Lösung so durch das Filter getrieben. Zur Vorsicht wurde auch diese eingepresste Luft noch vorgewärmt, indem sie erst einen mit Bleischlange umwundenen kleinen, im Thermostaten versenkten Kupferkessel durchströmte.

Die filtrierte Flüssigkeit wurde, nachdem die ersten etwa 20 ccm verworfen waren, in einem Wägeglase mit eingeschliffenem Stopfen aufgefangen, gewogen und auch direkt darin titriert.

Die Titration geschah unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bei Benzoesäure mit KOH; als ungleich schärfer erwies sich — wohl wegen der grössern Leichtigkeit, die Kohlensäure fern zu halten — Barytlösung, die dann bei *o*-Nitrobenzoesäure und Salicylsäure ausschliesslich verwandt wurde. Die Einstellung des Titers wurde bei KOH mit lufttrockener Oxalsäure, bei $Ba(OH)_2$ mit HCl-Lösung vorgenommen, die durch Einleiten von HCl-Gas in destilliertes Wasser gewonnen, und deren Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Beide Einstellungen wurden auch mit Hilfe von Kalilauge miteinander verglichen.

Einige Schwierigkeiten machte nur die bei der Titration hinderliche Abscheidung fester Säure im Filtrate nach dem Erkalten. Bei der Benzoesäure wurde dies dadurch verhindert, dass nach dem Wägen der filtrierten Lösung eine geeignete Menge reinen Wassers zugesetzt wurde. Bei der *o*-Nitrobenzoesäure wurde dagegen bei Gegenwart fester Säure titriert. Die grössere Schärfe des Umschlages durch die dadurch ermöglichte höhere Konzentration der Lösungen wog die Unbequemlichkeit der längern Dauer der Operation reichlich auf. Bei der Salicylsäure hingegen blieb die feste Säure selbst neben freiem Alkali noch viel

hartnäckiger ungelöst, so dass hier zu einem andern Mittel gegriffen werden musste: Nach dem Wägen wurde dem Filtrate des Abends eine bestimmte Menge Baryt mit Hilfe einer Pipette zugesetzt. Diese war auf Abstrich geeicht, und ihr Inhalt auf das Kaliber der zu den Titrationen benutzten Bürette bezogen. Um beim Zusetzen des Baryts die Kohlensäure fernzuhalten, wurde die Pipette, an deren obern Ende ein Natronkalkrohr mittels Gummischlauches angebracht war, durch Durchsaugen eines Luftstroms kohlensäurefrei gemacht, dann das untere Ende mit dem Heberende der Barytflasche durch einen Gummischlauch verbunden, und auf diese Weise die Füllung der Pipette vorgenommen. Ein genaues Einstellen auf die Marke liess sich nun mit Leichtigkeit dadurch erreichen, dass man den mit Hilfe eines Quetschhahnes verschlossenen Gummischlauch vorsichtig weiter über das Pipettenende schob.

Alle Lösungen wurden nach Gewichtsverhältnissen hergestellt. Die Salze wurden in $^1/_1$- und $^1/_2$-Literkolben hineingewogen und die aufgefüllte Wassermenge ebenfalls gewogen. Wie bei den Alkoholen verfahren ist, wird bei den einzelnen Körpern mitgeteilt werden. Als Normalität der Lösung wird im folgenden stets die Zahl der Grammmoleküle pro 1000 g H_2O bezeichnet.

Die Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung ist nun aus folgenden Daten zusammengesetzt:

1. Die Löslichkeit in reinem Wasser:

gemessen 1. Gewicht der Lösung: $a + c$ g (Wägung)
2. Menge der Säure darin: c g (Titration)
woraus das Gewicht H_2O: a g

Berechnet wird die Molekularkonzentration:

$$C = \frac{n_c}{n_a + n_c} = \frac{\frac{c}{m_c}}{\frac{a}{m_a} + \frac{c}{m_c}},$$

worin n die Molekülzahlen,
m die Molekulargewichte der durch den Index gekennzeichneten Grössen bezeichnet.

2. Die Löslichkeit in der Lösung:

A. Die Zusammensetzung der beeinflussenden Lösung:

gemessen 1. Gewicht der Lösung: P g
2. Gewicht der aufgelösten Substanz: p g } (Wägung)

Berechnet die Normalität:

$$N = \frac{\frac{p}{m_p}}{P-p} \cdot 1000,$$ d. h. die Zahl der Moleküle pro 1000 g H_2O.

B. Die Löslichkeit selbst:

gemessen 1. Gewicht der gesättigten Lösung: $a+b+c$ g (Wägung)

2. Menge Säure darin: c g (Titration)

woraus die Menge ursprüngl. Lösung: $a+b$ g

und da sich die Menge $H_2O = a$ zu der des Zusatzkörpers $= b$ entsprechend der Normalität wie $P-p$ zu p verhalten muss, so ist a und b einzeln bekannt, und es wird die Molekularkonzentration:

$$C' = \frac{n_c}{n_a + n_b + n_c} = \frac{\frac{c}{m_c}}{\frac{a}{m_a} + \frac{b}{m_b} + \frac{c}{m_c}},$$

worin noch m_c das Molekulargewicht des Zusatzkörpers bezeichnet.

Da die ganzen Messungen Differenzbestimmungen sind, so ist es wichtig, jeden Konzentrationswert der Säure in einer Lösung mit einem unter gleichen Bedingungen gemessenen Wert in reinem Wasser zu vergleichen. Es wurde deshalb (die ersten Versuche mit Benzoesäure ausgenommen) stets als Parallelversuch eine, später sogar zwei Flaschen mit rein wässeriger Lösung geschüttelt und dann die relative Erniedrigung gegen diesen Wasserwert berechnet. Wie sehr dadurch der Genauigkeit gedient wurde, bewies die Tatsache, dass beide Werte fast regelmässig vollkommen parallel gingen. Der Einfluss zufälliger Versuchsbedingungen wurde so noch zum grössten Teile eliminiert.

Die Endwerte sind dann aus diesen relativen Werten so berechnet, dass sie auf das Gesamtmittel aller Wasserwerte bezogen sind. Daneben ist dann noch unter $^0/_0$ der Konzentrationswert in Lösung angegeben, der sich ergibt, wenn man den zugehörigen Wasserwert = 100 setzt, die so gefundenen Zahlen geben ein besonders anschauliches Bild der Erscheinungen.

Zu jeder angeführten Zahl gehören mindestens drei, später in den weitaus meisten Fällen mehr, voneinander in seltenen Fällen bis zu 0·5 $^0/_0$ abweichende Messungen.

I. Löslichkeitsbeeinflussung der Benzoesäure.

Für die Versuche wurde die reinste Qualität von Kahlbaum bezogen und durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt.

Der Schmelzpunkt lag bei 121—122°.

Die Analyse des Silbersalzes ergab für das Verhältnis *Ag*|*Ag*-Benzoat:

	Ag / *Ag*-Benzoat	theor.	Δ
1.	0·47032	0·47137	— 0·23 %
2.	0·47046		— 0·20 %

Die Abweichungen sind wohl gering genug, um vernachlässigt werden zu können.

Endlich wurde noch zu gegenseitiger Kontrolle die *KOH*-Lauge gleichzeitig mit Oxalsäure und mit Benzoesäure titriert. Es ergab sich:

mit Oxalsäure 7·1213.10^{-2} (g-Mol. pro 1000 ccm)
„ Benzoesäure 7·1435.10^{-2}
$\Delta = 0{\cdot}31\%$

Der Versuch ist ein wenig getrübt dadurch, dass im Falle der Benzoesäure die Titration ungleich länger dauerte, da sich die vorhandene feste Säure nur langsam löste.

Die Löslichkeit der Benzoesäure wurde zunächst bei 25° unter verschiedenen Bedingungen gemessen, um zu beurteilen, ob stets Sättigung eintritt.

Einmal wurden die Lösungen kalt eingesetzt, ein andermal vorgewärmt und dann sechs Stunden oder acht Stunden geschüttelt. Das Ergebnis war für die Mittel:

	kalt	heiss	Mittel
sechs Stunden	0·34089	0·33973	0·34031
acht Stunden	0·33963	0·34100	0·34032
Mittel	0·34026	0·34037	

Es scheint also ganz und gar kein Wert vor dem andern bevorzugt zu sein, und mit sechs Stunden Schütteln bei kaltem Einsetzen die Sättigung vollkommen erreicht zu werden. Es wurde deshalb sechs bis sieben Stunden geschüttelt und ohne Vorwärmen, erst später nach den trüben Erfahrungen mit *o*-Nitrobenzoesäure zur Sicherheit auch warm eingesetzt.

Benzoesäure bei 25°.

Über die Bestimmung des Wasserwertes ist das Wichtigste bereits gesagt; das Mittel aller Bestimmungen bei jener Voruntersuchung ist:

0·34009 g in 100 g Lösung.

Dieser Wert ist als „Standard“wert gewählt, da er in genauester Übereinstimmung ist mit dem Generalmittel aller im Laufe der Untersuchung gemachten Beobachtungen: 0·33994.

Noyes[1]) gibt die Löslichkeit in Millimol./Liter an zu 27·93; berechnen wir die Millimol./1000 g H_2O, so ist 27·96 in vollkommener Übereinstimmung damit.

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 267 (1898).

Die Molekularkonzentration wird entsprechend unserer Definition hieraus: $5{\cdot}0343\,.\,10^{-4}$.

Benzoesäure bei 45°.

Die Löslichkeit in reinem Wasser ergab sich im Generalmittel zu: 0·66702 g in 100 g Lösung.

Die Molekularkonzentration wird hieraus: $9{\cdot}9017\,.\,10^{-4}$.

Harnstoff und Thioharnstoff.

Bei der Suche nach Nichtelektrolyten, die sich für diese Untersuchungen eigneten, wurden zwei Vorversuche gemacht, die hier erwähnt werden mögen. Es ergab sich für:

Versuch	Norm. der Lösung N	Molekul. Konzentr. der Lösung c	Molek. Konzentr. der Benzoesäure C'	%
Harnstoff:				
0	0	0	$5{\cdot}0343\,.\,10^{-4}$	100·00
1	0·10056	$0{\cdot}1807\,.\,10^{-2}$	5·1876	103·05
Thioharnstoff:				
2	0·20195	$0{\cdot}3623\,.\,10^{-2}$	5·4998	109·25

d. h. es tritt in beiden Fällen eine beträchtliche Erhöhung der Löslichkeit ein. Da dies bei Nichtelektrolyten zunächst nicht erwartet werden konnte, so wurde vermutet, dass die Erscheinung nicht rein physikalischer Natur ist. Späterhin zeigte es sich, dass die Löslichkeitserhöhung sogar bei den Nichtelektrolyten die Regel ist, und es muss deshalb dahingestellt bleiben, ob diese Körper nicht durchaus normale Erscheinungen gezeigt hätten. Da aber immerhin ein chemischer Umsatz nicht ganz ausgeschlossen schien, wurden die einmal aufgegebenen Versuche nicht wieder aufgenommen, zumal sich in der Dextrose eine Substanz fand, die so gut wie gar keine Beeinflussung zeigte.

Dextrose.

Als Dextrose wurde das reinste Kahlbaumsche Präparat verwandt. Es bestand aus etwas gelblichen grossen Stücken, die nach dem Zerpulvern von dem noch anhaftenden Alkohol durch Trocknen bei 80—85° befreit wurden. Anfängliche Schwierigkeiten in der Gewinnung übereinstimmender Werte wurden endlich dadurch vermindert, dass die Lösungen stets nur frisch hergestellt verwandt wurden. Es ergab sich:

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. der Dextrose c	Molek. Konzentr. der Benzoesäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10⁻²	5·0343.10⁻⁴	100·00
1	0·01999	0·03598	5·0322	99·96
2	0·02494	0·04488	5·0394	100·10
3	0·03340	0·06011	5·0334	99·98
4	0·05033	0·09055	5·0403	100·12
5	0·10109	0·18169	5·0434	100·18
6	0·20459	0·36667	5·0303	99·92
7	0·34804	0·62309	5·0475	100·26
8	0·53298	0·95054	5·0321	99·96
9	0·75601	$1{\cdot}3429_5$	5·0509	100·10
10	1·06851	$1{\cdot}8875_6$	5·0443	100·20
		Bei 45°.		
0	0	0 .10⁻²	9·9017.10⁻⁴	100·00
1	0·01998	0·03595	9·9088	100·07
2	0·02498	0·04493	9·9063	100·05
3	0·03341	0·06009	9·9156	100·14
4	0·05027	0·09039	9·9328	100·31
5	0·10107	0·18157	9·9326	100·31
6	0·20435	0·36644	9·9323	100·31
7	0·36452	0·65173	9·9860	100·85
8	0·53066	0·94595	10·0101	101·10
9	0·75682	1·3437	9·9857	100·85
10	1·06844	1·8865	10·0369	101·37

Elektrolyte.

Untersucht wurden bei 25° $NaCl$, $NaNO_3$, KCl und KNO_3, bei 45° jedoch nur die *Na*-Salze, die bei 25° jedesmal eine stärkere Beeinflussung hervorriefen und deshalb charakteristischer erschienen. Die Salze wurden in bester Qualität von Kahlbaum bezogen und in folgender Weise gereinigt. $NaCl$ wurde durch Ausfällen einer gesättigten Lösung mit HCl, KCl durch Chlorieren, Eindampfen und Umkristallisieren, $NaNO_3$ und KNO_3 nur durch Umkristallisieren gewonnen.

Von den getrockneten Substanzen wurden geeignete Quantitäten in Wägegläschen abgewogen und quantitativ in die Kolben gespült. Nur bei $NaNO_3$ war zu bedenken, ob es nicht Luftfeuchtigkeit anzöge. Es wurde deshalb die abgewogene Menge im offenen Wägegläschen noch etwa eine Stunde im Trockenschrank auf etwa 120° erhitzt und nachher zurückgewogen; doch stellte sich bei schnellem Arbeiten fast nie eine Differenz heraus.

Natriumchlorid.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des $NaCl$ c	Molek. Konzentr. der Benzoesäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 $.10^{-2}$	5·0343 $.10^{-4}$	100·00
1	0·01982	0·03568	5·0252	99·82
2	0·02502	0·04503	5·0108	99·53
3	0·03320	0·05974	4·9956	99·23
4	0·05010	0·09013	4·9593	98·51
5	0·10019	0·18007	4·8695	96·76
6	0·20089	0·36042	4·6800	92·96
7	0·33562	0·60070	4·4425	88·25
8	0·50224	0·89627	4·1747	82·93
		Bei 45°.		
0	0	0 $.10^{-2}$	9·9017 $.10^{-4}$	100·00
1	0·01999	0·03597	9·8444	99·42
2	0·02503	0·04503	9·8089	99·06
3	0·03332	0·05992	9·7881	98·85
4	0·05003	0·08996	9·7127	98·09
5	0·10039	0·18035	9·5482	96·43
6	0·20110	0·36064	9·1517	92·43
7	0·35256	0·63058	8·5919	86·77
8	0·50394	0·89894	8·1020	81·82
9	0·75947	1·3487	7·3448	74·18
10	1·0157	1·7958	6·6705	67·37

Natriumnitrat.

Bei 25°.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des $NaNO_3$ c	Molek. Konzentr. der Benzoesäure C'	%
0	0	0 $.10^{-2}$	5·0343 $.10^{-4}$	100·00
1	0·02001	0·03602	5·0307	99·93
2	0·02501	0·04502	5·0250	99·82
3	0·03333	0·05998	5·0305	99·92
4	0·05012	0·09016	5·0219	99·75
5	0·10033	0·18033	4·9991	99·29
6	0·20087	0·36054	4·9337	98·00
7	0·33600	0·60138	4·8476	96·30
8	0·50718	0·90500	4·7241	93·84
9	0·76558	1·3598	4·5414	90·21
10	1·03002	1·7804	4·3471	86·35

Bei 45°.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des $NaNO_3$ c	Molek. Konzentr. der Benzoesäure C'	%
0	0	0 .10^{-2}	9·9017.10^{-4}	100·00
1	0·02001	0·03601	9·8869	99·85
2	0·02501	0·04500	9·8885	99·87
3	0·03333	0·05995	9·8719	99·70
4	0·05002	0·08994	9·8503	99·53
5	0·10029	0·18017	9·7712	98·68
6	0·20087	0·36020	9·6152	97·11
7	0·33600	0·60109	9·4096	95·03
8	0·50718	0·88397	9·1130	92·03

Kaliumchlorid.

Bei 25°.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des KCl c	Molek. Konzentr. der Benzoesäure C'	%
0	0	0 .10^{-2}	5·0343.10^{-4}	100·00
1	0·02004	0·03606	5·0254	99·82
2	0·02540	0·04571	5·0159	99·63
3	0·03349	0·06027	4·9934	99·19
4	0·05008	0·09009	4·9801	98·92
5	0·10006	0·17986	4·9035	97·40
6	0·20084	0·36034	4·7639	94·63
7	0·33387	0·59774	4·5953	91·28
8	0·50743	0·90544	4·3632	86·67

Kaliumnitrat.

Bei 25°.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des KNO_3 c	Molek. Konzentr. der Benzoesäure C'	%
0	0	0 .10^{-2}	5·0343.10^{-4}	100·00
1	0·02002	0·03603	5·0326	99·97
2	0·02501	0·04501	5·0345	100·00
3	0·03336	0·06003	5·0372	100·06
4	0·05011	0·09014	5·0421	100·15
5	0·10027	0·18021	5·0407	100·13
6	0·20110	0·36079	5·0297	99·91
7	0·33404	0·59786	4·9917	99·15
8	0·51822	0·92446	4·9400	98·13
9	0·78116	1·3871	4·8518	96·37
10	1·03046	1·8217	4·7646	94·64

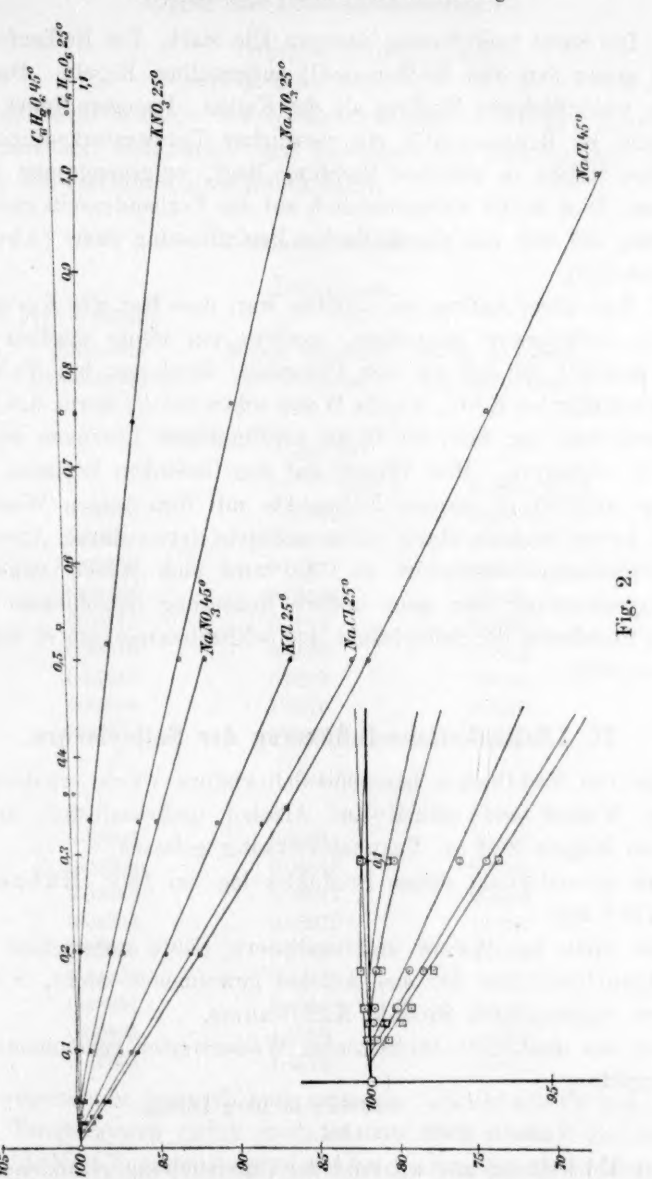


Fig. 2.

Rein empirisch betrachtet, lässt sich das Ergebnis so zusammenfassen:

1. Bei der Dextrose ist bei 25° die Beeinflussung bis hinauf zur ganz normalen Lösung = Null. Merkwürdigerweise findet sich dagegen bei 45° ein deutlicher Einfluss. Sollten die Lösungen bei dieser etwas hohen Temperatur nicht beständig sein?

2. Die Salze beeinflussen dagegen alle stark. Die Reihenfolge entspricht genau den von Rothmund[1]) aufgestellten Regeln. Das Anion ist von wesentlicherm Einfluss als das Kation. Dagegen findet sich im Gegensatz zu Rothmund[2]) ein deutlicher Temperaturkoeffizient, der bei allen Salzen in gleicher Richtung liegt, entgegengesetzt dem für Dextrose. Dies deutet wahrscheinlich auf das Vorhandensein chemischen Umsatzes, der sich mit physikalischer Beeinflussung paart (Abegg und Riesenfeld[3]).

3. Von allem Anfang an auffällig war, dass fast alle Kurven nicht auf den Anfangswert hinwiesen, sondern ein wenig darüber hinaus. Kaum merklich ist dies bei den Chloriden, deutlicher bei $NaNO_3$, geradezu auffällig bei KNO_3, wo die Werte schon bei $^1/_{10}$-norm. den Wasserwert erreichen, um dann bis in die verdünntesten Lösungen annähernd dabei zu verharren. Man könnte auf den Gedanken kommen, ob wir es denn wirklich in unserm Nullpunkte mit dem reinen Wasserwerte zu tun haben, und ob dieser nicht vielleicht (etwa durch Anwesenheit von Kohlensäure) deprimiert sei. Es wird sich jedoch zeigen, dass dieser Erscheinung eine ganz andere Bedeutung beizumessen ist, die bei den Resultaten der Salicylsäure und *o*-Nitrobenzoesäure in die Augen springen wird.

II. Löslichkeitsbeeinflussung der Salicylsäure.

Die von Kahlbaum bezogene Salicylsäure wurde wiederholt aus heissem Wasser und einmal aus Alkohol umkristallisiert und zum Trocknen längere Zeit im Vakuumexsikkator gelassen.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag bei 156° [Hübner[4]) gibt 155—156° an].

Die allein aus Wasser umkristallisierte Säure unterschied sich in ihrer Löslichkeit von der aus Alkohol gewonnenen nicht, wohl aber von dem ungereinigten Produkt Kahlbaums.

Der aus sämtlichen beobachteten Wasserwerten genommene Mittelwert ergibt:

0·220 62 g in 100 g Lösung
oder in Molen 0·001 601.

Für 35° lieferten alle während der Untersuchung gefundenen Werte als Mittelwert der Löslichkeit in reinem Wasser:

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, besond. 409 (1900).
[2]) Loc. cit. S. 410.
[3]) Diese Zeitschr. **40**, 84 f. (1902) am Schlusse.
[4]) Pogg. Ann. **162**, 74.

0·3197 g in 100 g Lösung
resp. 0·002323 Mol.

Untersucht wurden von Nichtelektrolyten: Dextrose, Äthylalkohol, Isobutylalkohol, Rohrzucker und Lävulose; von Elektrolyten: Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Kaliumnitrat.

1. Nichtelektrolyte.

Dextrose.

Es ergab sich:

Versuch	Norm. der Dextroselösung N	Molek. Konzentr. der Dextrose c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10−2	2·8851.10−4	100·00
1	0·02006	0·03613	2·8863	100·04
2	0·02504	0·04509	2·8892	100·14
3	0·03350	0·06031	2·8915	100·22
4	0·05253	0·09045	2·8901	100·17
5	0·10115	0·1819	2·8983	100·43
6	0·25379	0·4550	2·9232	101·32
7	0·51548	0·9200	2·9536	102·37
8	0·76966	1·3675	2·9896	103·62
9	1·0076	1·7828	3·0149	104·49
		Bei 35°.		
0	0	0 .10−2	4·1844.10−4	100·00
1	0·02005	0·03611	4·1847	100·01
2	0·02508	0·04516	4·1869	100·06
3	0·03342	0·06017	4·1845	100·00
4	0·04984	0·08970	4·1917	100·18
5	0·09938	0·1787	4·2019	100·42
6	0·24467	0·4371	4·2152	100·74
7	0·48051	0·8556	4·2627	101·88
8	0·69695	1·2398	4·3103	103·01
9	0·97863	1·7322	4·3601	104·20

Dextrose gibt demnach eine schwache Löslichkeitserhöhung, die bei beiden Temperaturen gleich gross ist, und zwar verläuft die Beeinflussung beide Male linear ansteigend mit der Konzentration des Zusatzkörpers (vgl. Fig. 3).

Äthylalkohol.

Als solcher wurde das beste, von Kahlbaum gelieferte 99·8 %ige Produkt benutzt; die Lösungen wurden ebenfalls durch Einwägen hergestellt, ihr Gehalt an Alkohol aber aus Dichtebestimmungen mit Hilfe

des Pyknometers ermittelt. Die verdünntern Lösungen, bei denen diese Art der Bestimmung ziemlich schwankende Resultate gibt, wurden aus konzentriertern durch Verdünnen nach Gewicht hergestellt.

Versuch	Norm. der Alkohollösung N	Molek. Konzentr. des Alkohols c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10−2	2·8851.10−4	100·00
1	0·02057	0·03704	2·8931	100·27
2	0·02492	0·04488	2·8966	100·40
3	0·04048	0·07287	2·9083	100·80
4	0·05556	0·09999	2·9150	101·04
5	0·08166	0·14690	2·9343	101·70
6	0·17474	0·31379	2·9901	103·64
7	0·25630	0·45957	3·0396	105·35
8	0·37889	0·67790	3·1064	107·67
9	0·78797	1·39950	3·3549	116·28
10	1·0686	1·8885	3·5279	122·28
11	1·2474	2·1975	3·6509	126·54
12	1·6377	2·8653	3·9253	136·05
		Bei 35°.		
0	0	0 .10−2	4·1844.10−4	100·00
1	0·02480	0·04467	4·2044	100·48
2	0·02802	0·05046	4·2062	100·52
3	0·03315	0·05966	4·2093	100·59
4	0·05643	0·10155	4·2348	101·21
5	0·11340	0·20385	4·2982	102·72
6	0·23987	0·43018	4·4341	105·97
7	0·48610	0·8679	4·6993	112·31
8	0·76211	1·3325	4·9886	119·22
9	0.99060	1·7528	5·2816	126·22

Die Löslichkeitsbeeinflussung ist erheblich grösser als die durch Dextrose bewirkte und wächst mit der Temperatur; sie zeigt nicht linearen Charakter, sondern steigt (siehe Fig. 3) in den konzentriertern Lösungen stärker an.

Isobutylalkohol.

Dieser wurde aus dem gelieferten durch zweimalige Destillation innerhalb 106—107° erhalten und unter gutem Verschluss aufbewahrt. Die Konzentrationen der Lösungen wurden bei der Herstellung derselben durch die Gewichtsverhältnisse der verwendeten Mengen ermittelt. Bei einer $^1/_1$-norm. Lösung stellte sich die Erscheinung ein, dass die in ge-

ringer Menge sich lösende Salicylsäure ein Aussalzen des Alkohols bewirkte. Aus diesem Grunde konnten die Messungen nur bis zu $^1/_2$-norm. durchgeführt werden.

Versuch	Norm. der Alkohollösung N	Molek. Konzentr. des Alkohols c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10⁻²	2·8851.10⁻⁴	100·00
1	0·02000	0·03602	2·9090	100·83
2	0·02476	0·04458	2·9159	101·09
3	0·03294	0·05930	2·9334	101·67
4	0·05062	0·09119	2·9547	102·41
5	0·10023	0·18023	3·0330	105·13
6	0·25309	0·45384	3·2648	113·16
7	0·51889	0·92600	3·7179	128·86
		Bei 35°.		
0	0	0 .10⁻²	4·1844.10⁻⁴	100·00
1	0·02000	0·03601	4·2295	101·08
2	0·02507	0·04514	4·2379	101·28
3	0·03294	0·05929	4·2634	101·89
4	0·05018	0·09030	4·2983	102·72
5	0·10062	0·18091	4·4347	105·98
6	0·25976	0·46566	4·8391	115·65
7	0·52302	0·93308	5·6236	134·40

Die Erhöhungen sind bei weitem grösser als bei Äthylalkohol; hier, wie dort, wächst die Beeinflussung mit der Temperatur und nimmt auch in den konzentriertern Lösungen in stärkerm Masse zu (siehe Fig. 3).

Rohrzucker.

Zu den Untersuchungen mit Rohrzucker wurde „Feinste Indisch-Raffinade“ verwendet, wie W. A. Roth zu Gefrierpunktsmessungen benutzt hat. Sie wurde von rohen mechanischen Verunreinigungen gesäubert und lange Zeit im Vakuumexsikkator getrocknet.

Bei 25°.

Versuch	Norm. der Rohrzuckerlösung N	Molek. Konzentr. des Rohrzuckers c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
0	0	0 .10⁻²	2·8851.10⁻⁴	100·00
1	0·020130	0·03625	2·9023	100·59
2	0·025106	0·04520	2·9047	100·68
3	0·033476	0·06027	2·9107	100·90
4	0·050564	0·09100	2·9265	101·43

Versuch	Norm. der Rohrzuckerlösung N	Molek. Konzentr. des Rohrzuckers c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
5	0·10222	0·18381	2·9637	102·72
6	0·25712	0·46060	3·0730	106·50
7	0·51309	0·91601	3·2391	112·27
8	0·64630	1·1508	3·3264	115·28
9	0·75418	1·3404	3·4142	118·34
10	1·09850	1·9403	3·6326	125·90
		Bei 35°.		
0	0	0 $.10^{-2}$	4·1844 $.10^{-4}$	100·00
1	0·02002	0·03606	4·2060	100·52
2	0·02505	0·04510	4·2028	100·44
3	0·03356	0·06041	4·2152	100·74
4	0·05037	0·09065	4·2383	101·29
5	0·10080	0·18124	4·2870	102·45
6	0·25409	0·45557	4·4591	106·57
7	0·49340	0·88084	4·6967	112·24
8	0·75987	1·3501	4·9438	118·15
9	1·09990	1·9424	5·2365	125·14

Die Beeinflussungen der Löslichkeit sind hier ebenfalls recht erheblich; sie erscheinen linearer Natur und bei 35° geringer als bei 25° zu sein (vgl. Fig. 3).

Es sei hier bereits erwähnt, dass die theoretische Behandlung dieser beiden Versuchsreihen zu der Vermutung führte, dass Begleiterscheinungen die Resultate getrübt hätten. Die Annahme, dass bei diesen Versuchen Inversion stattfinden könnte, erschien in Anbetracht der Schwäche der Salicylsäure nicht eben wahrscheinlich; Messungen, die nachträglich noch angestellt wurden, belehrten eines bessern. Die Rohrzuckerlösungen wurden ebenso wie bei den Versuchen 6—7 stundenlang mit Salicylsäure bei 25°, resp. 35° geschüttelt, danach herausgenommen und unter 0° abgekühlt, um möglichst viel in Lösung gegangene Säure zum Ausfall zu bringen und dann abfiltrieren zu können. Ursprüngliche Lösung und geschüttelte Lösung wurden hintereinander mit Hilfe des Polarisationsapparates untersucht, weil die Rohrzuckerlösung allein beim Stehen sich mit der Zeit in ihrer Drehung um weniges ändert. Nebenbei bemerkt, zeigte eine klare wässerige Lösung von Salicylsäure kein Drehungsvermögen; ebenso wenig liess sich in Dextroselösungen, die mit Salicylsäure geschüttelt und in gleicher Weise behandelt wurden, eine Änderung des Drehungsvermögens konstatieren.

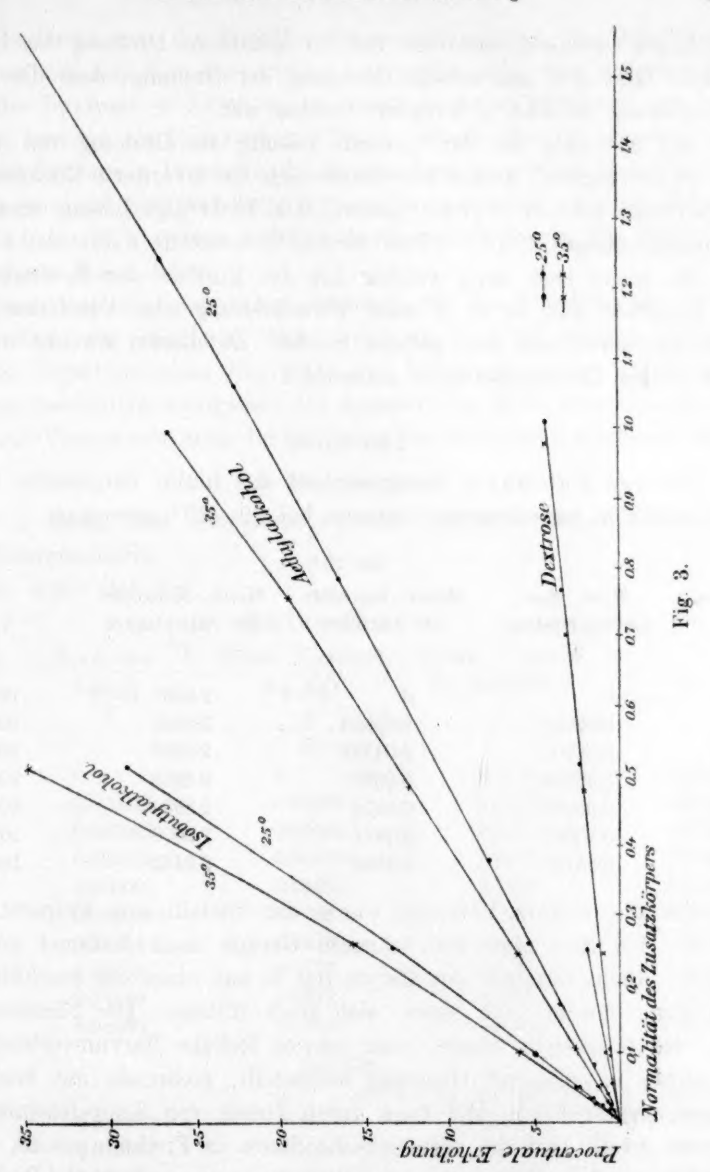


Fig. 3.

Bei 35° ergab eine 1/1-normale, d. h. 25·52 %ige Rohrzuckerlösung eine Drehung von 37·55°, nach dem Schütteln dagegen eine solche von 34·10°, d. h. also 3·45° weniger. Unter Berücksichtigung der von Ost[1])

---

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 526 oder Ost, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1640.

gelieferten Interpolationsformel für die spezifische Drehung des Invertzuckers fand sich aus diesem Rückgang der Drehung, dass die Rohrzuckerlösung zu 7·05 % invertiert worden war.

Bei 25° ging bei der $^1/_1$-norm. Lösung die Drehung von 36·90° auf 36·15° zurück; daraus berechnete sich die invertierte Zuckermenge in Prozenten auf 1·57. Für die $^1/_2$-norm., d. h. 16·04%ige Lösung ergab sich dementsprechend: 22·70°—22·25° = 0·45°; invertiert waren also 1·52 %.

Es fragte sich nun, welcher Art der Einfluss der Inversion auf die Resultate war, ob er in einer Verminderung oder Verstärkung der Löslichkeitserhöhung sich geltend mache. Zu diesem Zwecke wurden noch einige Lävuloselösungen untersucht.

Lävulose.

Die von Kahlbaum bezogene und aus Inulin hergestellte Lävulose wurde in zerpulvertem Zustande bei 80—85° getrocknet.

Bei 25°.

Versuch	Norm. der Lävuloselösung N	Molek. Konzentr. der Lävulose c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
0	0	0 .10−2	2·8851.10−4	100·00
1	0·02000	0·03602	2·8883	100·11
2	0·02500	0·04484	2·8939	100·30
3	0·03316	0·05977	2·8959	100·38
4	0·05968	0·1074	2·8954	100·35
5	0·10067	0·1811	2·9078	100·79
6	0·25139	0·4509	2·9445	102·06

Für die weitern Versuche wurde das kristallisierte Präparat verwendet, bei dem sich der bekannte Geruch nach Karamel geltend machte. Beim Zusetzen des Baryts fiel es auf, dass die geschüttelten Lösungen, obwohl noch sauer, sich stark trübten. Der Niederschlag war, wie festgestellt wurde, eine schwer lösliche Baryumverbindung; sie wurde in grösserer Quantität hergestellt, mehrmals mit frischem Wasser ausgeschüttelt, und dann durch Zusatz von Schwefelsäure das Baryum gefällt und die vermeintliche Säure in Freiheit gesetzt. Das Filtrat war gelb gefärbt, ergab im Polarisationsapparat keinerlei Drehung. Die Verunreinigung rührte jedenfalls von einem Zersetzungsprodukt der Lävulose her, die auch die starke Gelbfärbung der betreffenden Lösungen bewirkte. Da indes nur die verdünnten Lösungen für den Zweck der Untersuchung in Betracht kamen, so wurde jegliche Fortführung der Reihe aufgegeben.

Vergleicht man die Beeinflussungen miteinander, die Rohrzucker, Dextrose und Lävulose hervorrufen, so ergibt sich, dass Invertzucker, d. h. also Dextrose + Lävulose, eine weit geringere Erhöhung der Löslichkeit bewirkt als Rohrzucker. Daraus würde also folgen, dass mit der fortschreitenden Inversion des Rohrzuckers notwendig eine Verminderung der Löslichkeitserhöhung verbunden sein muss; die bei 35° (im Vergleich zu 25°) stärker auftretende Inversion drückt die Erhöhung in stärkerm Masse herab.

Diese Untersuchung liefert demnach für die Resultate der Rohrzuckerreihen das Ergebnis, dass, wenn auch nichts zu dem Schluss auf den logarithmischen Charakter der Erhöhung reiner Rohrzuckerlösungen berechtigt, wenigstens die Annahme zu Recht besteht, dass mit steigender Temperatur auch die Erhöhung der Löslichkeit zunehmen wird.

2. Elektrolyte.

Von diesen sind untersucht worden: Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Natriumchlorid.

Es ergab sich für:

Kaliumchlorid.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des KCl c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10−2	2·8851.10−4	100·00
1	0·020024	0·03606	2·9216	101·26
2	0·025027	0·04506	2·9278	101·48
3	0·033305	0·06010	2·9364	101·78
4	0·050001	0·08999	2·9364	101·78
5	0·099987	0·1798	2·9377	101·82
6	0·24924	0·4470	2·8831	99·70
7	0·49154	0·8777	2·6321	95·53
8	0·74949	1·3322	2·6131	90·57
9	1·00360	1·7760	2·4759	85·82
		Bei 35°.		
0	0	0 .10−2	4·1844.10−4	100·00
1	0·020042	0·03608	4·2206	100·87
2	0·025061	0·04512	4·2263	101·00
3	0·033378	0·06010	4·2337	101·18
4	0·050144	0·09024	4·2325	101·15
5	0·10005	0·17995	4·2203	100·86
6	0·25113	0·45032	4·1277	98·65
7	0·49447	0·88282	3·9268	93·85
8	0·75444	1·3407	3·7075	88·60
9	1·0048	1·7778	3·5003	83·65

Kaliumnitrat.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des KNO_3 c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10−2	2·8851.10−4	100·00
1	0·020029	0·03608	2·9351	101·73
2	0·025044	0·045093	2·9433	102·02
3	0·033241	0·059847	2·9588	102·55
4	0·050000	0·089994	2·9776	103·20
5	0·10036	0·18047	3·0103	104·34
6	0·25286	0·45345	3·0672	106·31
7	0·50523	0·90192	3·1061	107·66
8	0·75277	1·3379	3·1198	108·13
9	1·0040	1·7766	3·1249	108·31
		Bei 35°.		
0	0	0 .10−2	4·1844.10−4	100·00
1	0·020036	0·03608	4·2499	101·57
2	0·025044	0·04508	4·2548	101·68
3	0·033241	0·05984	4·2683	102·01
4	0·050000	0·08998	4·2874	102·46
5	0·10042	0·18055	4·3334	103·56
6	0·25286	0·45340	4·3855	104·81
7	0·50366	0·89904	4·4123	105·45
8	0·75277	1·3377	4·4007	105·17
9	1·0040	1·7764	4·3848	104·79

Natriumchlorid.

Bei 25°.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des $NaCl$ c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
0	0	0 .10−2	2·8851.10−4	100·00
1	0·020025	0·03606	2·9110	100·89
2	0·025015	0·045043	2·9183	101·15
3	0·033313	0·059975	2·9324	101·64
4	0·049988	0·089968	2·9176	101·13
5	0·09990	0·17964	2·9027	100·61
6	0·24991	0·44819	2·8149	97·57
7	0·49266	0·87972	2·6128	90·56
8	0·73246	1·3023	2·4236	84·00
9	0·97138	1·7199	2·2487	77·94

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des $NaCl$ c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure C'	%
		Bei 35°.		
0	0	0 .10−2	4·1844.10−4	100·00
1	0·020041	0·03608	4·2062	100·52
2	0·025062	0·04512	4·2103	100·63
3	0·033407	0·06014	4·2169	100·78
4	0·049942	0·08988	4·2127	100·68
5	0·10010	0·17998	4·1806	99·91
6	0·24991	0·44814	4·0196	96·06
7	0·50098	0·89434	3·7171	88·83
8	0·75240	1·3372	3·4398	82·20
9	1·0058	1·7797	3·1596	75·51

Das Ergebnis lässt sich so aussprechen (Fig. 4a und 4b):

1. Während die Nichtelektrolyte eine mehr oder weniger starke Erhöhung geben, die bei Äthylalkohol, Isobutylalkohol (wahrscheinlich

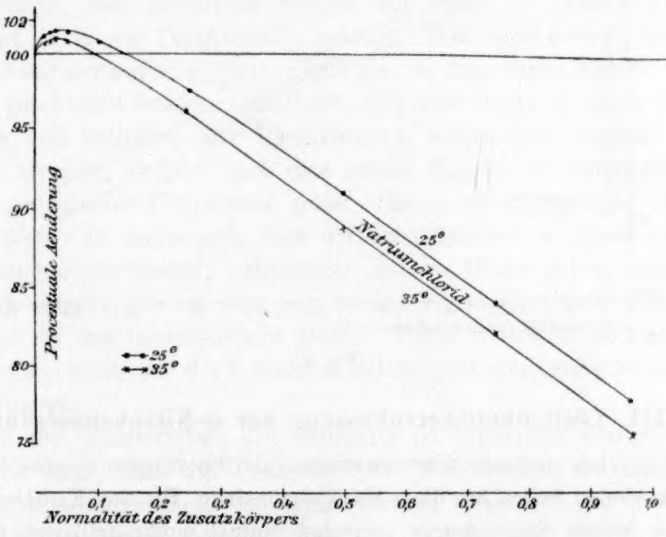


Fig. 4a.

auch bei Rohrzucker) deutlich den Charakter einer logarithmischen Funktion der Konzentration des Zusatzkörpers zur Schau trägt, haben wir bei den Elektrolyten eine recht eigenartige Beeinflussung: Es tritt zunächst mit zunehmender Konzentration des Zusatzkörpers eine Erhöhung der Löslichkeit bis zu einem Maximalwert ein, um dann einer

mehr oder minder starken (bei KNO_3 verhältnismässig recht schwachen) Erniedrigung zu weichen. Diese Erscheinung, die in sehr schwachem Masse auch schon bei der schwächer dissociierten Benzoesäure aufzutreten scheint, wird noch viel deutlicher bei der viel stärkern *o*-Nitrobenzoesäure hervortreten.

2. Entsprechend dem Rothmundschen Prinzipe ist das Anion wieder von wesentlicherm Einflusse als das Kation: NO_3 drückt die Löslichkeit bedeutend schwächer herunter als *Cl*-, während *K*- noch unwesentlich schwächer wirkt als *Na*. Ebenso sind auch wie bei der Benzoesäure die Temperaturkoeffizienten bei Nichtelektrolyten und Elektrolyten entgegengesetzt.

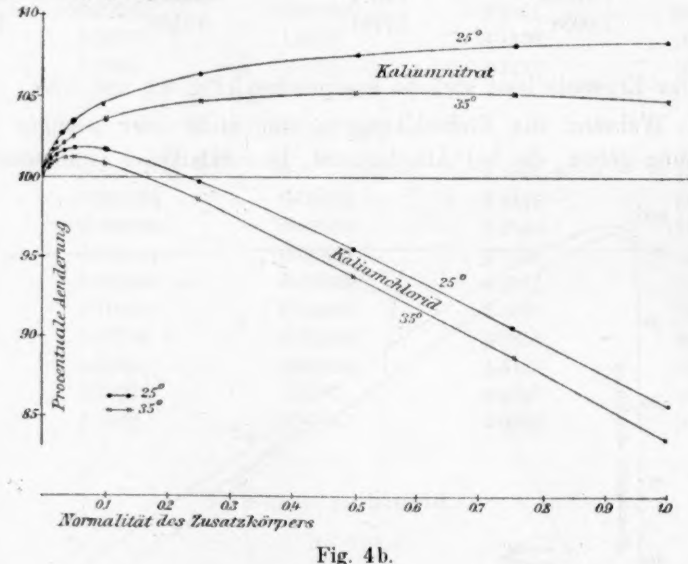


Fig. 4b.

III. Löslichkeitsbeeinflussung der *o*-Nitrobenzoesäure.

Ungleich grössere Schwierigkeiten als die vorigen Säuren bot nach verschiedenen Seiten hin die *o*-Nitrobenzoesäure. Die von Kahlbaum bezogene reinste Säure wurde zunächst einmal umkristallisiert und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag zwischen 144—145° in Übereinstimmung mit Goldschmidt)[1]).

Die Löslichkeit wurde zunächst mit und ohne Vorwärmen bestimmt. Im Gegensatz zur Benzoesäure scheint dies nicht ganz ohne Einfluss zu sein. Es ergab sich:

---

[1]) Diese Zeitschr. **25,** 94 (1898).

	Ohne Vorwärmen	Mit Vorwärmen
	0·73321	0·73350
	0·72958	0·73356
	0·73047	0·73232
	0·72746	0·73656
	0·73146	0·73370
	0·73585	0·73578
	0·73362	0·73326
	0·72631	0·73232
	0·72723	0·73079
Mittel	0·73057	0·73353

Hier sind besonders in der ersten Reihe die Schwankungen recht beträchtlich (über 1 %), was darauf hinweist, dass die Sättigung jedenfalls nicht absolut sicher erreicht wird. Aber auch bei Anwendung der zweiten Methode treten mitunter ganz abnorme Werte auf, die vielleicht auf Übersättigung zurückzuführen sind; beides völlig auszuschliessen, gelang endlich auf folgendem Wege: Die Lösung wird in der Schüttelflasche auf 40—50° vorgewärmt und durch öfteres Schütteln dafür gesorgt, dass reichliche Mengen der Säure in Lösung gehen. Dann wird sie in den Thermostaten gehängt. Tritt nach etwa $^1/_2$ Stunde Ausscheidung der zuviel gelösten Säure ein, so kann diese Flasche ohne weiteres geschüttelt werden. Geschieht dies aber nicht, so muss durch Abkühlen und Schütteln die Übersättigung aufgehoben werden. Hat man dies erreicht, so gibt auch eine solche Flasche — vorausgesetzt, dass ein genügender Überschuss gelöst war — einen durchaus zuverlässigen Wert. Es zeigte sich, dass wirklich Flaschen, in denen solche Abscheidung nicht eintrat, beträchtlich höhere Werte geben konnten, so dass es scheint, als ob sich nur in der Lösung gebildete Kristalle sicher mit ihr ins Gleichgewicht setzen. Unter diesen Vorsichtsmassregeln wurden auch bei 6—7 Stunden Schüttelzeit vollständig konstante Werte erhalten.

Aber die Schwierigkeit der Sättigung ist nicht die einzige. Es zeigte sich auch, dass die Löslichkeit bei Wiederholen der Kristallisation nicht konstant blieb. So ergab dieselbe Säure:

Nach einmaliger Kristallisation: 0·73353
„ dreimaliger „ 0·72667 im Mittel!

und als nun die zum Schütteln verwandte Säure zurückgewonnen werden sollte, indem sie dreimal umkristallisiert wurde, bis sich kein Fremdkörper (z. B. *Cl* aus *NaCl*) mehr nachweisen liess, ergab sich sogar als Mittel von zwei Reihen:

0·72187
0·72114

während eine Änderung des Schmelzpunktes nicht wahrzunehmen war.

Nach genauer Sichtung des Materials scheint der beste Wert 0·73156 g in 100 g Lösung zu sein. Er ist vielleicht ein wenig zu tief (höchstens $^1/_2$ %) gegriffen, aber deshalb so gewählt, weil so die Werte bei 25 und 35° am sichersten miteinander vergleichbar werden.

Ausserordentlich wichtig für den Wert dieser ganzen Untersuchung mit einer Säure, deren Wasserlöslichkeit so grossen Schwankungen unterworfen ist, ist, dass die Löslichkeitsbeeinflussung von dem absoluten Werte der Löslichkeit in hohem Grade unabhängig ist. Dafür nur ein Beispiel statt vieler:

o-Nitrobenzoesäure in $^1/_4$ $NaNO_3$ bei 25°.

I. Reihe. (Säure IV.)

Versuch	In 100 g Wasser	In 100 g Lösung	%
1	0·72092	0·75022	104·06
2	—	0·74751	103·69
3	—	0·74789	103·74
4	0·71900	0·74905	104·18
Mittel	0·72044	0·74867	103·92

II. Reihe. (Säure V.)

Versuch	In 100 g Wasser	In 100 g Lösung	%
1	0·73272	0·76106	103·87
2	—	0·76127	103·90
3	0·73492	0·76201	103·69
4	—	0·76285	103·80
Mittel	0·73382	0·76180	103·82

Hätten wir die Werte statt auf die zugehörigen Wasserwerte auf das Generalmittel 0·73156 bezogen, so hätten wir erhalten:

I. Reihe	102·34
II. Reihe	104·13
Δ	1·79 % (!)

Hier tritt auch erst die Bedeutung der Versuchsanordnung in das rechte Licht.

o-Nitrobenzoesäure bei 25°.

Den Normalwasserwert setzten wir:

0·73156 g in 100 g Lösung.

Paul[1]) gibt als Löslichkeit die Normalität:	0·0442
Goldschmidt[2]):	0·0466
Unsere Zahl ergibt dafür:	0·0438

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 111 (1894). [2]) Diese Zeitschr. **25**, 94 (1898).

also von beiden Werten noch stark abweichend, der Zahl von Paul aber vermutlich sehr nahe, wenn nur einmal kristallisierte Säure benutzt wäre. Die Molekularkonzentration ergibt sich zu:

$$7{\cdot}9396 . 10^{-4}.$$

o-Nitrobenzoesäure bei 35°.

Die Löslichkeit in reinem Wasser ergab sich im Mittel zu:

1·0537 g in 100 g Lösung,

woraus die Molekularkonzentration wird:

$$11{\cdot}469 . 10^{-4}.$$

Dextrose.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. der Dextrose c	Molek. Konzentr. der Nitrosäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10⁻²	7·9396.10⁻⁴	100·00
1	0·02003	0·03601	7·9351	99·94
2	0·02499	0·04497	7·9246	99·81
3	0·03342	0·06011	7·9305	99·89
4	0·05025	0·09036	7·9077	99·60
5	0·10062	0·18080	7·9010	99·50
6	0·2563	0·45929	7·8619	99·02
7	0·5280	0·94126	7·7888	98·10
8	0·7915	1·4042	7·7224	97·26
9	1·1180	1·9728	7·5858	95·54
		Bei 35°.		
0	0	0 .10⁻²	11·469.10⁻⁴	100·00
1	0·02005	0·03616	11·477	100·07
2	0·02507	0·04508	11·472	100·02
3	0·03346	0·06017	11·459	99·91
4	0·05023	0·09031	11·482	100·11
5	0·10114	0·18168	11·445	99·79
6	0·25714	0·46058	11·420	99·57
7	0·52981	0·94437	11·325	98·75
8	0·81771	1·45011	11·165	97·35
9	1·1192	1·97415	11·105	96·82

Natriumchlorid.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des $NaCl$ c	Molek. Konzentr. der Nitrosäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10⁻²	7·9396.10⁻⁴	100·00
1	0·02005	0·03607	8·0192	101·00
2	0·02502	0·04502	8·0417	101·29

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des KCl c	Molek. Konzentr. der Nitrosäure C'	%
3	0·03336	0·05999	8·0482	101·36
4	0·05003	0·08998	8·0675	101·61
5	0·10016	0·17996	8·0792	101·76
6	0·2513	0·45031	7·8831	99·29
7	0·4967	0·88607	7·4179	93·43
8	0·7518	1·3353	6·9786	87·90
9	0·9989	1·7666	6·4368	81·07
		Bei 35°.		
0	0	0 .10−2	11·469.10−4	100·00
1	0·02001	0·03600	11·556	100·76
2	0·02500	0·04496	11·573	100·90
3	0·03336	0·06139	11·589	101·04
4	0·04998	0·08986	11·586	101·03
5	0·09991	0·17944	11·539	100·61
6	0·24996	0·44880	11·205	97·70
7	0·50097	0·89349	10·433	90·97
8	0·75242	1·33604	9·6863	84·46
9	1·0058	1·77820	8·9576	78·10

Natriumnitrat.

Versuch	Norm. der Lösung N	Molek. Konzentr. des $NaNO_3$ c	Molek. Konzentr. der Nitrosäure C'	%
		Bei 25°.		
0	0	0 .10−2	7·9396.10−4	100·00
1	0·02001	0·03600	8·0497	101·38
2	0·02510	0·04517	8·0791	101·76
3	0·03338	0·06006	8·1277	102·37
4	0·05015	0·09018	8·1841	103·08
5	0·09986	0·17942	8·2731	104·20
6	0·25089	0·44958	8·3867	105·63
7	0·50105	0·89384	8·3480	105·14
8	0·75239	1·3362	8·2364	103·74
9	1·00020	1·7686	8·0647	101·58
		Bei 35°.		
0	0	0 .10−2	11·469.10−4	100·00
1	0·02001	0·03599	11·579	100·96
2	0·02503	0·04501	11·598	101·13
3	0·03334	0·05995	11·647	101·55
4	0·05002	0·08993	11·718	102·17
5	0·09943	0·17860	11·821	103·07
6	0·25165	0·45076	11·878	103·57
7	0·50036	0·89228	11·827	103·12
8	0·75341	1·3375	11·567	100·86
9	0·99706	1·7625	11·292	98·46

Fassen wir auch hier das Ergebnis kurz zusammen (Fig. 5):

1. Dextrose gibt bei beiden Temperaturen eine deutliche, wenn auch nicht sehr grosse Erniedrigung, in auffälligem Gegensatz zu dem Verhalten der Dextrose und aller andern Nichtelektrolyten bei der Benzoe- und Salicylsäure.

2. *NaCl* und $NaNO_3$ beeinflussen wieder recht stark und in gleich eigenartiger Weise wie bei der Salicylsäure: Stets findet in den verdünnten Lösungen anfangs ein starker Aufstieg statt, dem dann erst

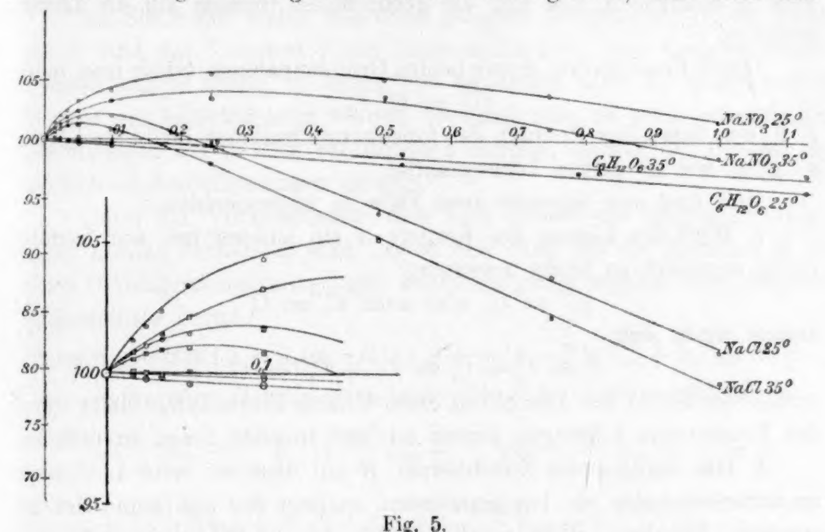


Fig. 5.

eine kräftige Erniedrigung folgt. Bei *NaCl* überwiegt aber die letztere bei weitem, bei $NaNO_3$ dagegen die Erhöhung, so dass bei 25° bis zur ganz normalen Lösung kein, bei 35° nur eben der letzte Wert unter den Wasserwert sinkt.

3. Die Reihenfolge entspricht wieder dem Rothmundschen Prinzipe. Die Temperaturkoeffizienten sind wie bisher bei Nichtelektrolyten und Elektrolyten entgegengesetzt.

Theorie.

Die Nernstsche Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung geht von folgenden zwei Grundsätzen aus:

1. Die Konzentration des nicht dissociierten Bestandteils des in Lösung gehenden Körpers (*A*) bleibt in der Lösung des Zusatzkörpers (*B*) ebenso gross wie in dem reinen Lösungsmittel. Es ist also

$$C_0 = C_0',$$

wenn C_0 die Konzentration des nicht dissociierten Bestandteils in reinem Lösungsmittel, C_0' die in der Lösung bedeutet.

2. Die Dissociation des gelösten Körpers (A) unterliegt in der Lösung demselben Massenwirkungsgesetze wie im reinen Lösungsmittel,

$$\text{d. h. es ist: } \frac{C_1^2}{C_0} = \frac{C_1' . C_2'}{C_0'} = K,$$

worin C_1, C_2 die Konzentrationen der Anionen und Kationen des Körpers A bezeichnen, und sich die gestrichelten Grössen auf die Lösung beziehen.

Durch Kombination dieser beiden Grundannahmen erhält man dann:

$$C_1^2 = C_1' . C_2',$$

d. h. den Satz: Das Produkt der Ionenkonzentrationen bleibt in Lösung so gross wie im reinen Lösungsmittel.

Hier sind nun folgende zwei Fälle zu unterscheiden:

a. Wird der Lösung des Körpers A ein anderer mit nur fremden Ionen zugesetzt, so bleibt notwendig:

$$C_1' = C_2' \text{ also auch } C_1 = C_1',$$

daraus ergibt sich:

$$C = C_0 + C_1 = C_0' + C_1' = C',$$

mithin der Satz: Die Löslichkeit eines binären Elektrolyten bleibt durch den Zusatz eines beliebigen andern mit nur fremden Ionen unverändert.

b. Hat dagegen der Zusatzkörper B mit dem auf seine Löslichkeit zu untersuchenden ein Ion gemeinsam, so liegt der auf Grund der gemachten Annahme allein mögliche Fall der Löslichkeitsbeeinflussung vor, der dann folgenden Gesetzen gehorchen muss:

$$C_1^2 = C_1' (C_2' + c_2)$$

oder:

$$C^2 \alpha^2 = C' \alpha' (C' \alpha' + c' \beta'),$$

wenn α und α' den Dissociationsgrad des Körpers A im reinen Lösungsmittel und der Lösung, β und β' die entsprechenden Grössen für den Körper B bezeichnen, dessen Konzentration durch c' gegeben ist.

Nun sahen wir in der Einleitung, und die vorliegende Arbeit bestätigt dies in umfassendstem Masse, dass von einer Gültigkeit dieser Beziehungen nicht im entferntesten mehr die Rede sein kann: Wir fanden eine deutliche Änderung der Löslichkeit schwacher Säuren bei Zusatz von Nichtelektrolyten und eine weit stärkere Beeinflussung durch Elektrolyte, die mit dem eigenartigen Wechsel des Vorzeichens sich keiner der oben hergeleiteten Gesetze Nernsts zu fügen vermag.

Der einzige Weg, der bisher zu einem Verständnis dieser und analoger Abweichungen vom idealen Verhalten verdünnter Lösungen

geführt hat, ist von Jahn in seiner „erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen“[1]) angebahnt worden. Hiernach ist die bei der Ableitung der Gesetze verdünnter Lösungen bisher stets gemachte Annahme der vollständigen Unabhängigkeit der gelösten Bestandteile voneinander nicht mehr zulässig. Vielmehr muss auch auf eine Wechselwirkung zwischen ihnen Rücksicht genommen werden, und die Stelle, wo die Einführung von Grössen, die dieser Forderung Rechnung tragen, möglich ist, ist in der thermodynamischen Ableitung mit voller Schärfe bezeichnet[2]).

An Stelle der bisher zugrunde gelegten Ausdrücke für die Energie U und das Volumen V als linearer Funktion der Konzentrationen müssen andere treten, in denen zum mindesten noch die quadratischen Glieder mit berücksichtigt werden, wodurch man zu einer wesentlichen Modifikation der Gesetze verdünnter Lösungen, speziell der Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussungen gelangt.

Unter der Voraussetzung, dass zwei dissociierte Körper in wässeriger Lösung vorhanden sind, ergibt sich dann für die Funktion Φ die allen Gleichgewichtsbedingungen zugrunde gelegt werden kann, folgende allgemeinste Form:

$$\begin{aligned}\Phi = {} & n(\varphi - R\ln C) + n_0(\varphi_0 - R\ln C_0) + n_1(\varphi_1 - R\ln C_1) + n_2(\varphi_2 - R\ln C_2) \\ & + n_N(\varphi_N - R\ln C_N) + n_a(\varphi_a - R\ln C_a) + n_K(\varphi_K - R\ln C_K) \\ & + \frac{n_0^2}{n}\varphi_{00} + \frac{n_1^2}{n}\varphi_{11} + \frac{n_2^2}{n}\varphi_{22} + \frac{n_N^2}{n}\varphi_{NN} + \frac{n_a^2}{n}\varphi_{aa} + \frac{n_K^2}{n}\varphi_{KK} \\ & + 2\frac{n_0 n_1}{n}\varphi_{01} + 2\frac{n_0 n_2}{n}\varphi_{02} + 2\frac{n_0 n_N}{n}\varphi_{0N} + 2\frac{n_0 n_a}{n}\varphi_{0a} \\ & + 2\frac{n_0 n_K}{n}\varphi_{0K} + 2\frac{n_1 n_2}{n}\varphi_{12} + 2\frac{n_1 n_N}{n}\varphi_{1N} + 2\frac{n_1 n_a}{n}\varphi_{1a} \\ & + 2\frac{n_1 n_K}{n}\varphi_{1K} + 2\frac{n_2 n_N}{n}\varphi_{2N} + 2\frac{n_2 n_a}{n}\varphi_{2a} + 2\frac{n_2 n_K}{n}\varphi_{2K} \\ & + 2\frac{n_N n_a}{n}\varphi_{Na} + 2\frac{n_N n_K}{n}\varphi_{NK} + 2\frac{n_a n_K}{n}\varphi_{aK},\end{aligned}$$

worin bezeichnet:

Index 0 den nicht dissociierten Bestandteil des Körpers A,
1 und 2 seine Anionen und Kationen,

Index N den nicht dissociierten Bestandteil des Körpers B,
a und K seine Anionen und Kationen,

und die indexfreien Grössen sich auf das Lösungsmittel beziehen, die

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 257f. (1902).

[2]) Planck, Thermodynamik S. 213.

mit doppeltem Index versehenen Grössen φ bezeichnen die Wechselwirkung zwischen den durch die Indizes gekennzeichneten Partikeln, und sind wie die einfach indizierten φ nur von der Temperatur und dem Drucke, nicht aber von den Konzentrationen C abhängig.

Hieraus lassen sich nun die beiden Nernstschen Sätze in wesentlich veränderter Gestalt so herleiten:

1. Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen der festen Phase — dem Bodenkörper — und seiner gesättigten Lösung ist für einen binären Elektrolyten:

$$-\varphi' + \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = 0.$$

Unter Zugrundelegung des obigen Wertes von Φ ergibt sich schliesslich, dass die Konzentrationen des nicht dissociierten Bestandteils in der Lösung (C_0') und in dem reinen Lösungsmittel (C_0) durch folgende Bedingung verknüpft sind:

$$R \ln \frac{C_0'}{C_0} = 2(C_0' - C_0)\varphi_{00} + 2(C_1' - C_1)(\varphi_{01} + \varphi_{02}) + 2c_N\varphi_{0N} + 2c_K(\varphi_{0a} + \varphi_{0K}).$$

Gehorcht der auf seine Löslichkeit zu untersuchende Körper (A) dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze, so ist:

$$\varphi_{00} = 0,\ \varphi_{01} + \varphi_{02} = 0 \text{ und } \varphi_{11} + 2\varphi_{12} + {}_{22} = 0.$$

also:

$$R \ln \frac{C_0'}{C_0} = 2c_N\varphi_{0N} + 2c_K(\varphi_{0a} + \varphi_{0K}) \tag{Ia}$$

oder in dem Falle, dass der Zusatzkörper ein Nichtelektrolyt ist, dass also: $c_K = 0$ ist, wird:

$$R \ln \frac{C_0'}{C_0} = 2c_N\varphi_{0N}. \tag{Ib}$$

2. Anderseits wird das Dissociationsgleichgewicht des binären Elektrolyten A bestimmt durch die Gleichung:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} - \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = 0.$$

Wiederum durch Subtraktion der für die Lösung und der für das reine Lösungsmittel geltenden Beziehungen gewinnt man den Ausdruck:

$$R \,.\, \ln \frac{C_1'^2}{C_0} \cdot \frac{C_0}{C_1^2} = 2\left[(C_0' - C_0) - (C_1' - C_1)\right](\varphi_{01} + \varphi_{02}) - 2(C_0' - C_0)\varphi_{00} + 2(C_1' - C_1)(\varphi_{11} + 2\varphi_{12} + \varphi_{22}) + 2c_N(\varphi_{1N} + \varphi_{2N} - \varphi_{0N}) + 2c_K(\varphi_{1a} + \varphi_{1K} + \varphi_{2a} + \varphi_{2K} - \varphi_{0a} - \varphi_{0K}),$$

der sich wieder bei Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes vereinfacht zu:

$$R \ln \frac{C_1'^2}{C_0} \cdot \frac{C_0}{C_1^2} = 2 c_N (\varphi_{1N} + \varphi_{2N} - \varphi_{0N}) \tag{IIa}$$
$$+ 2 c_K (\varphi_{1a} + \varphi_{1K} + \varphi_{2a} + \varphi_{2K} - \varphi_{0a} - \varphi_{0K}).$$

Im besondern Falle eines Nichtelektrolyts als Zusatzkörper wird wieder $c_K = 0$ also:

$$R \ln \frac{C_1'^2}{C_0} \cdot \frac{C_0}{C_1^2} = 2 c_N (\varphi_{1N} + \varphi_{2N} - \varphi_{0N}). \tag{IIb}$$

Durch Kombination der beiden Formeln I und II erhalten wir die Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung; zunächst durch Addition und Division durch 2:

$$R \ln \frac{C_1'}{C_1} = c_N (\varphi_{1N} + \varphi_{2N}) + c_K (\varphi_{1a} + \varphi_{1K} + \varphi_{2a} + \varphi_{2K})$$

oder im speziellen Falle eines Nichtelektrolyten als Zusatzkörper:

$$R \ln \frac{C_1'}{C_1} = c_N (\varphi_{1N} + \varphi_{2N}).$$

Die Gesamtlöslichkeit des Körpers A in der Lösung muss also sein:

$$C' = C_0' + C_1' = C_0 e^{c_N A + c_K B} + C_1 . e^{c_N D + c_K E}, \tag{IIIa}$$

wenn darin bezeichnet:

$$A = \frac{2 \varphi_{0N}}{R} \qquad B = \frac{2}{R} (\varphi_{0a} + \varphi_{0K})$$

$$D = \frac{1}{R} (\varphi_{1N} + \varphi_{2N}) \qquad E = \frac{1}{R} (\varphi_{1a} + \varphi_{1K} + \varphi_{2a} + \varphi_{2K}).$$

Für einen Nichtelektrolyten als Zusatzkörper ergibt sich die einfachere Gestalt:

$$C' = C_0 e^{cA} + C_1 e^{cD}. \tag{IIIb}$$

1. Die Löslichkeitsbeeinflussung durch Nichtelektrolyte.

Sämtliche Beobachtungsreihen, mit Ausnahme der mit Rohrzuckerlösungen ausgeführten Versuche, deren Resultate nachweislich durch bereits eingetretene Inversion getrübt sind, lassen sich durch die einfache Formel:

$$C' = C e^{cA}$$

darstellen. Man könnte demnach vermuten, dass die beiden Konstanten A und D einander gleich sind; indes ist es von vorherein schon undenkbar, dass die beiden, so grundverschiedene Wechselwirkungen nor-

mierenden Grössen ein und denselben Wert haben sollten. In ihren weitern Konsequenzen führt diese Annahme wohl auch zu einem Widerspruch mit der längst bestätigten Gesetzmässigkeit, dass durch Zusatz eines Alkohols der Dissociationsgrad des Elektrolyten heruntergedrückt wird. Wir gewinnen indes eine sehr angenäherte Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch, wenn wir $D = O$ setzen, also annehmen, dass der dissociierte Teil im Verlaufe der Löslichkeitserhöhung konstant bleibt. Die Beziehung, die zu verifizieren ist, lautet:

$$C' = C_0 e^{cA} + C_1. \qquad \text{(IIIb')}$$

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ist aus der Formel $\log \frac{C' - C_1}{C_0} = cA \log e = u$ die Konstante A als $A = \frac{\Sigma cu}{\log e\, \Sigma cu^2}$ ermittelt worden; für $C_1 = C\alpha$ wurde der Dissociationsgrad α aus der Ostwaldschen Dissociationskonstante bestimmt.

I. Benzoesäure.

Die Resultate bei 25° bedürfen keiner Berechnung: die Abweichungen vom Wasserwerte überschreiten nirgends die Versuchsfehler.

45° $\quad C_0 = 9{\cdot}5801 . 10^{-4} \quad A = +0{\cdot}826\,55$

Versuch	Molek. Konzentr. der Dextrose = c	Molek. Konzentr. der Benzoesäure = C' beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	9·9017.10−4	9·9017.10−4	0
1	0·03595	9·9088	9·9047	+ 0·04
2	0·04493	9·9063	9·9051	+ 0·01
3	0·06009	9·9156	9·9065	+ 0·09
4	0·09039	9·9328	9·9088	+ 0·24
5	0·18157	9·9326	9·9161	+ 0·16
6	0·36644	9·9323	9·9309	+ 0·01
7	0·65173	9·9860	9·9536	+ 0·33
8	0·9459$_5$	10·0101	9·9770	+ 0·44
9	1·3437	9·9857	10·0088	— 0·23
10	1·8865	10·0369	10·0522	— 0·15

Die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten überschreiten nirgends die Beobachtungsfehler, und obwohl sie in den verdünnten Lösungen durchweg positiv sind, ist doch kein regelmässiger Gang darin, so dass dies dem Zufalle zugeschrieben werden muss.

II. Salicylsäure.

Dextrose.

25° $C_0 = 2{\cdot}2417 . 10^{-4}$ $A = +3{\cdot}262$

Versuch	Molek. Konzentr. der Dextrose = c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure = C' beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	2·8851.10−4	2·8851.10−4	0
1	0·03613	2·8863	2·8878	— 0·05
2	0·04509	2·8892	2·8884	+ 0·03
3	0·06031	2·8915	2·8895	+ 0·03
4	0·09045	2·8901	2·8917	— 0·06
5	0·1819	2·8983	2·8984	0
6	0·4550	2·9232	2·9184	+ 0·13
7	0·9200	2·9536	2·9534	+ 0·01
8	1·3675	2·9896	2·9874	+ 0·08
9	1·7828	3·0149	3·0248	— 0·30

35° $C_0 = 3{\cdot}2512 . 10^{-4}$ $A = +2{\cdot}998$

Versuch	Molek. Konzentr. der Dextrose = c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure = C' beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	4·1844.10−4	4·1844.10−4	0
1	0·03611	4·1847	4·1879	— 0·07
2	0·04516	4·1869	4·1887	— 0·04
3	0·06017	4·1845	4·1902	— 0·13
4	0·08970	4·1917	4·1932	— 0·04
5	0·1787	4·2019	4·2019	0
6	0·4371	4·2152	4·2272	— 0·27
7	0·8556	4·2627	4·2688	— 0·14
8	1·2398	4·3103	4·3075	+ 0·07
9	1·7322	4·3601	4·3577	+ 0·06

Äthylalkohol.

25° $C_0 = 2{\cdot}2417 . 10^{-4}$ $A = +13{\cdot}93$

Versuch	Molek. Konzentr. des Alkohols = c	Molek. Konzentr. der Salicylsäure = C' beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	2·8851.10−4	2·8851.10−4	0
1	0·03704	2·8931	2·8967	— 0·12
2	0·04488	2·8970	2·8991	— 0·08
3	0·07287	2·9083	2·9074	+ 0·03
4	0·1000	2·9150	2·9166	— 0·05
5	0·1469	2·9343	2·9315	+ 0·10
6	0·3138	2·9901	2·9852	+ 0·17
7	0·4596	3·0400	3·0333	+ 0·23
8	0·6779	3·1064	3·1071	— 0·02
9	1·3995	3·3550	3·3675	— 0·37
10	1·8885	3·5280	3·5595	— 0·88
11	2·1975	3·6509	3·6877	— 1·00
12	2·8653	3·9253	3·9846	— 1·48

35° $C_0 = 3{\cdot}2512 . 10^{-4}$ $A = 16{\cdot}62$

Versuch	Molek. Konzentr. des Alkohols $= c$		Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	$\varDelta$ beob. % — ber.
0	0	.10−2	4·1844.10−4	4·1844.10−4	0
1	0·04467		4·2044	4·2086	− 0·10
2	0·05046		4·2062	4·2117	− 0·13
3	0·05967		4·2093	4·2168	− 0·18
4	0·1015		4·2348	4·2397	− 0·12
5	0·2039		4·2982	4·2964	+ 0·07
6	0·4302		4·4341	4·4254	+ 0·20
7	0·8679		4·6993	4·6889	+ 0·22
8	1·3325		4·9886	4·9904	− 0·04
9	1·7528		5·2816	5·2841	− 0·05

Isobutylalkohol.

25° $C_0 = 2{\cdot}2417 . 10^{-4}$ $A = + 34{\cdot}40$

Versuch	Molek. Konzentr. des Alkohols $= c$		Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	$\varDelta$ beob. % — ber.
0	0	·10−2	2·8851.10−4	2·8851.10−4	0
1	0·03602		2·9090	2·9131	− 0·14
2	0·04458		2·9159	2·9198	− 0·13
3	0·05930		2·9334	2·9313	+ 0·07
4	0·09110		2·9547	2·9565	− 0·06
5	0·1802		3·0330	3·0285	+ 0·15
6	0·4538		3·2648	3·2639	+ 0·03
7	0·9260		3·7171	3·7260	− 0·24

35° $C_0 = 3{\cdot}2512 . 10^{-4}$ $A = + 39{\cdot}46$

Versuch	Molek. Konzentr. des Alkohols $= c$		beob.	ber.	$\varDelta$ beob. % — ber.
0	0	.10−2	4·1844.10−4	4·1844.10−4	0
1	0·03601		4·2295	4·2309	− 0·03
2	0·04514		4·2379	4·2428	− 0·11
3	0·05929		4·2534	4·2614	− 0·18
4	0·09030		4·2983	4·3023	− 0·09
5	0·1809		4·4347	4·4250	+ 0·22
6	0·4657		4·8391	4·8402	− 0·02
7	0·9331		5·6236	5·6315	− 0·14

Lävulose.

25° $C_0 = 2{\cdot}2417 . 10^{-4}$ $A = 5{\cdot}590$

Versuch	Molek. Konzentr. der Lävulose $= c$		Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	$\varDelta$ beob. % — ber.
0	0	.10−2	2·8851.10−4	2·8851.10−4	0
1	0·03602		2·8910	2·8896	+ 0·05
2	0·04484		2·8945	2·8911	+ 0·13
3	0·05977		2·8960	2·8926	+ 0·12
4	0·1074		2·8954	2·8986	− 0·11
5	0·1811		2·9078	2·9079	0
6	0·4509		2·9445	2·9424	+ 0·07

Die von der Wechselwirkung der gelösten Molekel abhängige Grösse A steigt also mit steigender Temperatur. Der Isobutylalkohol, dessen Dielektrizitätskonstante nach den Messungen von Landolt und Jahn[1])

$$d_2 = 18{\cdot}87$$

beträgt, erhöht die Löslichkeit weit stärker als der Äthylalkohol mit der grössern Dielektrizitätskonstante

$$d_1 = 26{\cdot}319.$$

Und zwar ist: $$\sqrt[3]{\frac{A_2}{A_1}} = 1{\cdot}352 \quad \frac{d_1}{d_2} = 1{\cdot}395,$$

so dass sich daraus die Gesetzmässigkeit ergeben würde, dass die Kubikwurzeln aus den die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln normierenden Grössen A sich angenähert umgekehrt zueinander verhalten, wie die Dielektrizitätskonstanten der Zusatzkörper.

III. *o*-Nitrobenzoesäure.

Dextrose.

25° $C_0 = 5{\cdot}4707.40^{-4}$ $B = -3{\cdot}216$

Versuch	Molek. Konzentr. der Dextrose $= c$	Molek. Konzentr. der Nitrosäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	7·9396.10⁻⁴	7·9396.10⁻⁴	0
1	0·03601	7·9351	7·9334	+ 0·02
2	0·04497	7·9246	7·9318	— 0·09
3	0·03342	7·9305	7·9290	+ 0·02
4	0·05025	7·9077	7·9237	— 0·20
5	0·10062	7·9010	7·9079	— 0·10
6	0·2563	7·8619	7·8596	+ 0·03
7	0·5280	7·7888	7·7764	+ 0·15
8	0·7915	7·7224	7·6917	+ 0·38
9	1·1180	7·5858	7·6034	— 0·23

35° $C_0 = 8{\cdot}4087.10^{-4}$ $A = -2{\cdot}242$

Versuch	Molek. Konzentr. der Dextrose $= c$	Molek. Konzentr. der Nitrosäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	11·469.10⁻⁴	11·469.10⁻⁴	0
1	0·03616	11·477	11·462	+ 0·13
2	0·04508	11·472	11·460	+ 0·09
3	0·06017	11·459	11·458	+ 0·01
4	0·09031	11·482	11·452	+ 0·26
5	0·18168	11·445	11·435	+ 0·09
6	0·46058	11·420	11·383	+ 0·32
7	0·94437	11·325	11·293	+ 0·28
8	$1{\cdot}4501_1$	11·165	11·200	— 0·31
9	$1{\cdot}9741_5$	11·105	11·105	— 0·01

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 289 (1892).

Die beobachteten Werte schliessen sich im allgemeinen den berechneten aufs beste an, so dass hiermit die Formel für Nichtelektrolyte als bestätigt angesehen werden kann.

Elektrolyte.

Das von der Theorie geforderte Gesetz lautete:

$$C' = C_0 e^{c_N A + c_K B} + C_1 e^{c_N D + c_K E}, \qquad \text{(IIIa)}$$

worin:

$$A = \frac{2}{R} \varphi_{0N} \qquad B = \frac{2}{R} (\varphi_{0a} + \varphi_{0K})$$

$$D = \frac{1}{R} (\varphi_{1N} + \varphi_{2N}) \qquad E = \frac{1}{R} (\varphi_{1a} + \varphi_{1K} + \varphi_{2a} + \varphi_{2K})$$

und:

$$c_K = c\beta \qquad c_N = c(1-\beta)$$

bezeichnet.

Allein diese recht komplizierte Formel lässt noch eine Vereinfachung zu: Bei der ungleich stärkern Löslichkeitsbeeinflussung, die die Elektrolyte hervorrufen, ist die Annahme berechtigt, dass die Hauptwirksamkeit den Ionen zuzuschreiben sei; dass also alle Wechselwirkungen, bei denen nur elektrisch neutrale Partikel beteiligt sind, gegenüber denen zwischen Ionen allein oder Ionen und nicht dissociierten Molekeln zu vernachlässigen seien.

Hiernach wäre:

$$A = \frac{2}{R} \varphi_{0N} = 0$$

zu setzen, und es wird:

$$C' = C_0 e^{c\beta B} + C_1{}^{c(1-\beta)E + c\beta D}. \qquad \text{(IIIa')}$$

Hierin ist wieder:

$$C_1 = C\alpha \qquad C_0 = C(1-\alpha)$$

und α, der Dissociationsgrad der Säure in reinem Wasser, aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze zu berechnen.

Der Dissociationsgrad β des Zusatzelektrolyten wurde aus dem Verhältnis des Leitvermögens nach den Messungen Kohlrauschs[1]) bestimmt.

Nunmehr gilt es, die Konstanten B, D, E aufzufinden. Da die Gleichung unmittelbar der Methode der kleinsten Quadrate unzugänglich ist, muss man zuvor im Besitze von Näherungswerten sein. Das Verfahren, das sie zu berechnen ermöglichte, ist in der einen zugrunde liegenden Dissertation[2]) näher begründet und mag hier nur erwähnt

---

[1]) Akadem. Berichte Berlin 8. XI. 00; XLIV.

[2]) Hoffmann, Dissert. Anhang: Über ein Näherungsverfahren zur Auflösung eines Systems von drei transzendenten Gleichungen mit drei Unbekannten.

werden: Es ist nämlich stets möglich, drei transzendente Gleichungen mit drei Unbekannten mit beliebiger Genauigkeit aufzulösen. Man hat also nur drei Konzentrationen herauszugreifen und für sie die Konstanten zu bestimmen; die so gefundenen Werte müssen den wahren sehr nahe kommen und können noch mit der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen werden.

Die Berechnung ergab folgendes:

I. Benzoesäure.

Natriumchlorid.

25°. $B = 364{\cdot}10$ $D = -1870{\cdot}6$ $E = -22{\cdot}385$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaCl = c$	Molek. Konzentr. der Benzoesäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	5·0343.10⁻⁴	5·0343.10⁻⁴	0
1	0·03568	5·0252	5·0137	+ 0·23
2	0·04503	5·0108	5·0069	+ 0·07
3	0·05974	4·9956	4·9956	0·00
4	0·09013	4·9593	4·9695	— 0·20
5	0·18007	4·8695	4·8801	— 0·22
6	0·36042	4·6800	4·6798	0·00
7	0·60070	4·4425	4·4258	+ 0·34
8	0·89627	4·1747	4·1755	— 0·01

45°. $B = 330{\cdot}22$ $D = -1032{\cdot}4$ $E = -30{\cdot}154$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaCl = c$	Molek. Konzentr. der Benzoesäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	9·9017.10⁻⁴	9·9017.10⁻⁴	0
1	0·03597	9·8444	9·8329	+ 0·12
2	0·04503	9·8089	9·8288	— 0·20
3	0·05992	9·7881	9·7863	+ 0·02
4	0·08996	9·7127	9·7272	— 0·15
5	0·18035	9·5482	9·5479	0·00
6	0·36064	9·1517	9·1827	— 0·31
7	0·63058	8·5919	8·6286	— 0·37
8	0·89894	8·1020	8·1012	0·00
9	1·3487	7·3448	7·3117	+ 0·34
10	1·7958	6·6705	6·6718	— 0·01

Kaliumchlorid.

25°. $B = 212{\cdot}97$ $D = -889{\cdot}47$ $E = -19{\cdot}753.$

Versuch	Molek. Konzentr. des $KCl = c$	Molek. Konzentr. der Benzoesäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	5·0343.10⁻⁴	5·0343.10⁻⁴	0
1	0·03606	5·0254	5·0135	+ 0·24
2	0·04571	5·0159	5·0074	+ 0·17

Versuch	Molek. Konzentr. des $KCl = c$	Molek. Konzentr. der Benzoesäure = C' beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
3	0·06027	4·9934	4·9975	— 0·08
4	0·09009	4·9801	4·9802	0·00
5	0·17986	4·9035	4·9154	— 0·24
6	0·36034	4·7639	4·7804	— 0·33
7	0·59774	4·5953	4·5959	— 0·01
8	0·90544	4·3632	4·3623	+ 0·02

Natriumnitrat.

25°. $B = 218·66$ $D = -493·31$ $E = -11·041$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaNO_3 = c$	Molek. Konzentr. der Benzoesäure = C' beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10^{-2}	5·0343.10^{-4}	5·0343.10^{-4}	0
1	0·03602	5·0307	5·0299	+ 0·02
2	0·04502	5·0250	5·0284	— 0·06
3	0·05998	5·0305	5·0259	+ 0·09
4	0·09016	5·0219	5·0201	— 0·03
5	0·18033	4·9991	4·9990	0·00
6	0·36054	4·9337	4·9452	— 0·23
7	0·60138	4·8476	4·8553	— 0·15
8	0·90500	4·7241	4·7238	+ 0·01
9	1·3598	4·5414	4·5191	+ 0·44
10	1·7804	4·3471	4·3477	— 0·01

45°. $B = 260·86$ $D = -1001·83$ $E = -10·126$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaNO_3 = c$	Molek. Konzentr. der Benzoesäure = C' beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10^{-2}	9·9017.10^{-4}	9·9017.10^{-4}	0
1	0·03601	9·8869	9·8874	0·00
2	0·04500	9·8885	9·8826	+ 0·06
3	0·05995	9·8719	9·8742	— 0·02
4	0·08994	9·8503	9·8549	0·00
5	0·18017	9·7712	9·7848	— 0·14
6	0·36020	9·6152	9·6155	0·00
7	0·60109	9·4096	9·3732	+ 0·37
8	0·88397	9·1130	9·1132	— 0·01

Kaliumnitrat.

25°. $B = 162·36$ $D = -497·98$ $E = -1·5368$

Versuch	Molek. Konzentr. des $KNO_3 = c$	Molek. Konzentr. der Benzoesäure = C' beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10^{-2}	5·0343.10^{-4}	5·0343·10^{-4}	0
1	0·03603	5·0326	5·0406	— 0·15
2	0·04501	5·0345	5·0415	— 0·14
3	0·06003	5·0372	5·0427	— 0·11

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaCl = c$	Molek. Konzentr. der Benzoesäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
4	0·09014	5·0421	5·0446	— 0·06
5	0·18021	5·0407	5·0444	— 0·07
6	0·36079	5·0297	5·0286	+ 0·02
7	0·59786	4·9917	4·9901	+ 0·03
8	0·92446	4·9400	4·9288	+ 0·23
9	1·3871	4·8518	4·8408	+ 0·21
10	1·8217	4·7646	4·7772	— 0·25

Die Beobachtungen schliessen sich durchweg den Formeln aufs beste an. Insbesondere ist hervorzuheben, dass die schwache Erhöhung der Löslichkeit in den verdünnten KNO_3-Lösungen als durchaus zu Recht bestehend von der Formel bestätigt wird.

Im Interesse dieser Erscheinung ist es bedauerlich, dass nicht auch das KNO_3 bei 45° gemessen ist; doch wurde bei Anstellung dieser Versuche noch gar nicht an die Möglichkeit einer Löslichkeitserhöhung gedacht.

II. Salicylsäure.

Kaliumchlorid.

25°. $B = 5·723$ $D = -1123·4$ $E = 215·89$

Versuch	Molek. Konzentr. des $KCl = c$	Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	2·8851.10⁻⁴	2·8851.10⁻⁴	0
1	0·03606	2·9216	2·9158	+ 0·20
2	0·04506	2·9278	2·9210	+ 0·23
3	0·06010	2·9364	2·9278	+ 0·29
4	0·08999	2·9364	2·9361	+ 0·01
5	0·1798	2·9377	2·9406	— 0·10
6	0·4470	2·8831	2·8641	+ 0·66
7	0·8777	2·6321	2·6839	— 2·73
8	1·3322	2·6131	2·5566	+ 2·21
9	1·7760	2·4759	2·5089	— 1·33

35°. $B = 1·770$ $D = 736·25$ $E = 896·10$

Versuch	Molek. Konzentr. des $KCl = c$	Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	4·1844.10⁻⁴	4·1844.10⁻⁴	0
1	0·03609	4·2206	4·2132	+ 0·18
2	0·04512	4·2263	4·2179	+ 0·20
3	0·06010	4·2337	4·2248	+ 0·21
4	0·09024	4·2325	4·2323	0·00
5	0·17995	4·2203	4·2318	— 0·39
6	0·45032	4·1277	4·1570	— 0·71
7	0·88282	3·9268	3·9267	0·00
8	1·3407	3·7075	3·6842	+ 0·63
9	1·7778	3·5003	3·5004	0·00

Natriumchlorid.

25°. $B = 5{\cdot}275$ $D = 665{\cdot}32$ $E = 171{\cdot}90$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaCl = c$	Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	2·8851.10−4	2·8851.10−4	0
1	0·03606	2·9110	2·9048	+ 0·21
2	0·04504	2·9183	2·9081	+ 0·35
3	0·05998	2·9324	2·9119	+ 0·70
4	0·08997	2·9176	2·9177	0·00
5	0·17964	2·9027	2·9174	− 0·50
6	0·44819	2·8149	2·8368	− 0·78
7	0·87972	2·6128	2·6125	0·00
8	1·3023	2·4236	2·4067	+ 0·70
9	1·7199	2·2487	2·2487	0·00

35°. $B = 7{\cdot}581$ $D = 601{\cdot}76$ $E = 146{\cdot}64$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaCl = c$	Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	4·1844.10−4	4·1844.10−4	0
1	0·03608	4·2062	4·2043	+ 0·05
2	0·04512	4·2103	4·2073	+ 0·07
3	0·06014	4·2169	4·2107	+ 0·15
4	0·08988	4·2127	4·2126	0·00
5	0·17998	4·1806	4·1991	− 0·44
6	0·44814	4·0196	4·0605	− 1·02
7	0·89434	3·7171	3·7173	0·00
8	1·3372	3·4398	3·4042	+ 1·07
9	1·7797	3·1596	3·1599	0·00

Kaliumnitrat.

25°. $B = 24{\cdot}57$ $D = 524{\cdot}13$ $E = 173{\cdot}19$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaNO_3 = c$	Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	2·8851.10−4	2·8851.10−4	0
1	0·03608	2·9351	2·9296	+ 0·18
2	0·04509	2·9433	2·9386	+ 0·16
3	0·05985	2·9588	2·9533	+ 0·19
4	0·08999	2·9776	2·9778	0·00
5	0·18047	3·0103	3·0343	− 0·80
6	0·4535	3·0672	3·1130	− 1·49
7	0·9019	3·1061	3·1059	0·00
8	1·3379	3·1198	3·0908	+ 0·94
9	1·7766	3·1249	3·1250	0·00

35°. $B = 20{\cdot}44$ $D = 419{\cdot}30$ $E = 131{\cdot}20$

Versuch	Molek Konzentr. des $NaNO_3 = c$	Molek. Konzentr. der Salicylsäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	4·1844.10−4	4·1844.10−4	0
1	0·03608	4·2499	4·2343	+ 0·37
2	0·04509	4·2548	4·2443	+ 0·25
3	0·05984	4·2683	4·2597	+ 0·20
4	0·08998	4·2874	4·2871	0·00
5	0·18055	4·3334	4·3494	— 0·37
6	0·4534	4·3855	4·4318	— 1·06
7	0·8990	4·4123	4·4125	0·00
8	1·3377	4·4007	4·3754	+ 0·58
9	1·7764	4·3848	4·3847	0·00

III. o-Nitrobenzoesäure.

Natriumchlorid.

25°. $B = 102{\cdot}72$ $D = -416{\cdot}61$ $E = 2{\cdot}7694$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaCl = c$	Molek. Konzentr. der Nitrosäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	7·9396.10−4	7·9396.10−4	0
1	0·03607	8·0192	7·9971	+ 0·28
2	0·04502	8·0417	8·0066	+ 0·44
3	0·05999	8·0482	8·0208	+ 0·35
4	0·08998	8·0675	8·0410	+ 0·33
5	0·17996	8·0792	8·0621	+ 0·22
6	0·45031	7·8831	7·9236	— 0·51
7	0·88607	7·4179	7·4459	— 0·35
8	1·3353	6·9789	6·9083	+ 0·89
9	1·7666	6·4368	6·4713	— 0·44

35° $B = 124{\cdot}96$ $D = -518{\cdot}17$ $E = -2{\cdot}0176$

Versuch	Molek. Konzentr. des $NaCl = c$	Molek. Konzentr. der Nitrosäure $= C'$ beob.	ber.	Δ beob. % — ber.
0	0 .10−2	11·469.10−4	11·469.10−4	0
1	0·03600	11·556	11·541	+ 0·13
2	0·04496	11·573	11·552	+ 0·18
3	0·06139	11·589	11·568	+ 0·18
4	0·08986	11·586	11·587	0·00
5	0·17944	11·539	11·583	— 0·38
6	0·44880	11·205	11·277	— 0·63
7	0·89349	10·433	10·433	— 0·01
8	$1{\cdot}3360_4$	$9{\cdot}686_3$	$9{\cdot}602_3$	+ 0·74
9	$1{\cdot}7782_0$	$8{\cdot}957_6$	$8{\cdot}959_6$	— 0·02

Natriumnitrat.

Versuch	25° Molek. Konzentr. des $NaNO_3 = c$	$B = 99{\cdot}800$ Molek. Konzentr. der Nitrosäure $= C'$ beob.	$D = -366{\cdot}59$ ber.	$E = 25{\cdot}605$ Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	7·9396.10⁻⁴	7·9396.10⁻⁴	0
1	0·03600	8·0497	8·0210	+ 0·12
2	0·04517	8·0791	8·0601	+ 0·24
3	0·06006	8·1277	8·0912	+ 0·46
4	0·09018	8·1841	8·1461	+ 0·48
5	0·17942	8·2731	8·2651	+ 0·10
6	0·44958	8·3867	8·4083	+ 0·28
7	0·89384	8·3480	8·3289	+ 0·24
8	1·3362	8·2364	8·1502	+ 0·85
9	1·7686	8·0647	8·0980	— 0·42

Versuch	35° Molek. Konzentr. des $NaNO_3 = c$	$B = 89{\cdot}735$ Molek. Konzentr. der Nitrosäure $= C'$ beob.	$D = -300{\cdot}52$ ber.	$E = 17{\cdot}104$ Δ beob. % — ber.
0	0 .10⁻²	11·469.10⁻⁴	11·469.10⁻⁴	0
1	0·03599	11·579	11·576	+ 0·03
2	0·04501	11·598	11·598	0·00
3	0·05995	11·647	11·631	+ 0·14
4	0·08993	11·718	11·690	+ 0·25
5	0·17860	11·821	11·793	+ 0 25
6	0·45076	11·878	11·945	— 0·58
7	0·89228	11·827	11·533	+ 0·25
8	1·3375	11·567	11·798	+ 0·31
9	1·7625	11·292	11·327	— 0·30

Bei den letzten beiden Säuren finden sich nun überall grössere Abweichungen, als den Versuchsfehlern zugeschrieben werden können. Ja, bei genauerer Betrachtung kann man wahrnehmen, dass sie — und das gilt sogar für die Benzoesäurereihen — stets in annähernd gleicher Weise verteilt, also wohl kaum zufälligen Ursprungs sind. Man erkennt dies am besten an einer graphischen Darstellung (Fig. 6).

Daraus lässt sich etwa folgendes entnehmen:

1. Das beobachtete Maximum bleibt allemal ein wenig hinter dem berechneten zurück.

2. Der Verlauf nach Überschreitung des Maximums ist bei der beobachteten Kurve stets mehr nach abwärts gerichtet, während die berechnete Kurve nach einem deutlichen Wendepunkt verhältnismässig stark wieder ansteigt.

Einen so ausgezeichneten Einblick also auch die Theorie in die ganzen hier obwaltenden Verhältnisse gewährt, indem sie uns das

wesentlich verschiedene Gebaren von Nichtelektrolyten und Elektrolyten, den annähernd linearen Verlauf im ersten, das Auftreten eines Maximums im zweiten Falle verstehen lässt, so bleibt doch ein kleiner Rest, der die völlige Deckung von Theorie und Beobachtung stört.

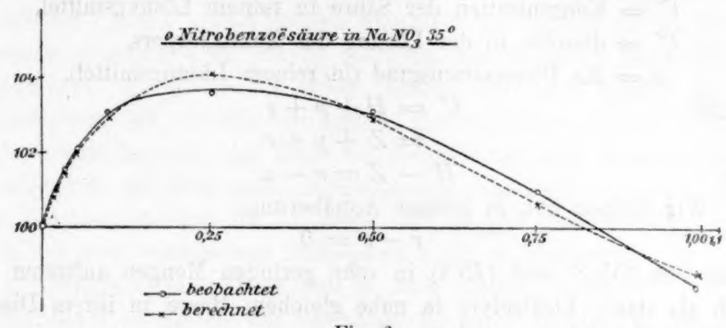


Fig. 6.

Ehe wir uns jedoch die Frage vorlegen, worauf diese geringe Abweichung beruhen mag, müssen wir zunächst eine ergänzende Betrachtung darüber anstellen, inwieweit ein etwaiger chemischer Umsatz zwischen Salz und Säure die Erscheinungen der Löslichkeitsbeeinflussung zu modifizieren vermag.

Berücksichtigung des chemischen Umsatzes.

Bei der Ableitung der den Rechnungen zugrunde liegenden Formeln ist vorausgesetzt, dass die Löslichkeitsbeeinflussung rein physikalischer Natur ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass sich mit dieser Erscheinung auch noch eine Beeinflussung durch chemischen Umsatz paart.

Die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung auf Grund eines chemischen Umsatzes hat Noyes[1]) entwickelt. Wir können uns zunächst seinem Gedankengange anschliessen.

Es sei unsere gelöste Säure HZ und der Zusatzkörper $NaCl$, so ist folgender Umsatz möglich:

$$HZ + NaCl \rightleftarrows NaZ + HCl.$$

Bezeichnen wir nun die Konzentration in folgender Weise:

H = Konzentration der H-Ionen,
Z = Konzentration der Säureanionen,
p = Konzentration der nicht dissociierten (HZ),

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 267 f. (1898).

$$q = (NaCl),$$
$$r = (NaZ),$$
$$s = (HCl)$$

und wie früher:

C = Konzentration der Säure in reinem Lösungsmittel,
C' = dieselbe in der Lösung des Zusatzkörpers,
α = ihr Dissociationsgrad (in reinem Lösungsmittel),

so gilt:
$$C' = H + p + s$$
$$= Z + p + r$$
also:
$$H - Z = r - s.$$

Wir können nun in grosser Annäherung:
$$r - s = 0$$
setzen, da (NaZ) und (HCl) in sehr geringen Mengen auftreten und auch als starke Elektrolyte in nahe gleichem Masse in ihrem Dissociationsgrad beeinflusst werden.

Dann folgt $H = Z$.

Nun ist aber nach Jahn:
$$A = C_0' = C_0 e^{c\beta E},$$
$$\sqrt{HZ} = C_1' = C_1 e^{c\beta B + c(1-\beta)D}$$
woraus, da:
$$C' = Z + p + r$$
ist, folgt:
$$C' = C_1 e^{c\beta B + c(1-\beta)D} + C_0 e^{c\beta E} + r,$$
worin also r die Konzentration an nicht dissociiertem Na-Salz der gelösten Säure bezeichnet.

Wir kommen so zu folgendem plausiblen Satze:

Die Konzentration der Säure in der Lösung, vermindert um den Anteil, der durch chemischen Umsatz zur Bildung nicht dissociierten Salzes verbraucht ist, nämlich $(C' - r)$, oder mit andern Worten:

Der „als Säure" in Lösung gegangene Anteil der gelösten Säure gehorcht dem Jahnschen Löslichkeitsbeeinflussungsgesetze.

Wir wären nun imstande, die Grösse r zu berechnen, wenn wir die Dissociationsisotherme für das Gleichgewicht
$$NaZ \rightleftarrows Na + Z$$
ansetzen würden. Praktisch führt das jedoch auf Formeln, die wegen ihrer Kompliziertheit jeden realen Wert verlieren.

Nur als ganz rohe Annäherung kann der Weg gelten, den Noyes betritt, indem er das Rudolphi-van't Hoffsche Gesetz:
$$\frac{C_1 \cdot C_2}{C_0^{4/3}} = \text{Konstans}$$

für das durch chemischen Umsatz gebildete Salz als gültig annimmt und darin die Ionenkonzentrationen C_1 und C_2 aus dem Verhältnis der Leitvermögen Λ/Λ_0 berechnet. Da es jedoch für unsere Frage von Wichtigkeit ist, einen Anhalt dafür zu bekommen, ob die Hinzufügung des Gliedes r einen vollkommenen Anschluss der Formel an die Beobachtungen erhoffen lässt, wurde doch die Rechnung in dieser Weise durchgeführt. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch dann noch die Abweichungen fast unverändert und in gleicher Weise verteilt blieben.

So wahrscheinlich also auch bei den vorliegenden Erscheinungen mit einer rein physikalischen Beeinflussung eine solche durch chemischen Umsatz verknüpft ist, so wenig vermag doch ihre Mitberücksichtigung die noch vorhandene Diskrepanz völlig zu beseitigen.

Die wahre Ursache lässt sich an zwei Stellen suchen:

Entweder ist die bei der Beeinflussung durch Elektrolyte gemachte Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen elektrisch-neutralen Molekeln doch nicht gestattet, oder unsere Kenntnis der wahren Dissociationsgrade ist für die hier verlangte Genauigkeit nicht ausreichend.

Für die erstere Annahme spricht die auch bei den Nichtelektrolyten gefundene relativ grosse Löslichkeitsbeeinflussung. Ehe man jedoch dazu übergeht, die von der Theorie geforderte vollständige Formel IIIa anzuwenden, die sich ja, da sie eine Konstante mehr enthält, den Beobachtungen wird genauer anpassen lassen, sollte man nicht aus den Augen verlieren, dass der zweite Umstand sehr wohl Ursache von beträchtlichen Abweichungen sein kann.

Die eigentümliche Gestalt der berechneten Kurve wird nämlich wesentlich bestimmt durch den ersten Exponenten

$$c\beta B + c(1-\beta)D,$$

dessen Wert in hohem Grade abhängig ist von der Änderung des Dissociationsgrads des Zusatzkörpers mit der Konzentration. Bedenken wir nun, dass

$$\Lambda/\Lambda_0$$

als genaues Mass für diesen Dissociationsgrad bis hinauf zur $^1/_1$-Normallösung vorausgesetzt ist, dass aber von einer Identität beider Grössen schon in verdünnten Lösungen nicht im entferntesten die Rede sein kann (Jahn)[1], so können die noch vorhandenen Abweichungen ganz und gar nicht wundernehmen. Vielmehr muss die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung als durchaus hinreichend betrachtet werden, die Grundannahmen auch von dieser Seite her zu stützen.

[1]) Diese Zeitschr. **41,** besonders 293ff. u. a. (1902).

Eine allseitig befriedigende Lösung des Problems der Löslichkeitsbeeinflussung erfordert demnach eine viel genauere Kenntnis der wahren Dissociationsverhältnisse, als uns bis jetzt zu Gebote steht.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im II. Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom November 1901 bis November 1903 ausgeführt.

Es sei uns gestattet, zum Schlusse unserm hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Jahn, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stete Unterstützung und Förderung sowohl bei der praktischen Ausführung wie der theoretischen Bearbeitung unsern aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdozenten Dr. W. A. Roth sind wir zu vielem Danke verpflichtet.

Zum
Chemismus phosphoreszierender Erdalkalisulfide.

Von

Percy Waentig.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Vorwort.

Ältere und neuere auf dem Gebiet der Lumineszenzerscheinungen gesammelte Erfahrungen luden dazu ein, die für diese Vorgänge charakteristische Erscheinung der Umwandlung strahlender Energie bestimmter Schwingungszahl in solche von anderer und die hiermit häufig verknüpfte Speicherung von Energie mit chemischen Vorgängen in Zusammenhang zu bringen.

Die Vermutung, dass die Erscheinung der Lumineszenz von chemischen Vorgängen begleitet sein könnte, ist schon alt: Bereits in Ed. Becquerels Werke: „La lumière"[1]), finden sich Deutungen seiner zahlreichen hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen, die eine solche Vermutung enthalten. Späterhin aber ist im besondern von E. Wiedemann[2]) durch theoretische wie experimentelle Untersuchungen diese Auffassung wenigstens für eine grosse Anzahl von Lumineszenzerscheinungen geltend gemacht worden, und die von E. Riecke[3]) am Ende des ersten Bandes seines Lehrbuches über diesen Gegenstand angestellten Betrachtungen betonen die Möglichkeit, mit Benutzung chemischer Vorstellungen an Stelle der rein mechanistischen eine widerspruchsfreiere Erklärung genannter Erscheinungen herbeiführen zu können.

Es stellte sich somit die Aufgabe, chemische Änderungen an einem lumineszierenden Stoffe nachzuweisen und womöglich die Art dieser des nähern zu ermitteln.

Insbesondere diejenigen Erscheinungen der Photolumineszenz, bei denen ein Nachleuchten von merklicher Dauer und Intensität auf-

[1]) La lumière, ses causes et ses effets 1867, 6. Buch.

[2]) Wied. Ann. **37**, 175ff. (1889).

[3]) Lehrbuch der Physik, Bd. I, 2. Aufl. 1902, S. 525ff.

tritt, und die man gewöhnlich unter dem Namen Phosphoreszenz zusammenfasst, scheinen zu der Auffassung zu berechtigen, dass der Leuchtvorgang zeitlich und kausal mit einer chemischen Umwandlung des leuchtenden Stoffs verknüpft ist.

Über die Natur dieses chemischen Vorganges aber lassen sich nach Analogie der bekannten photochemischen Reaktionen folgende Vermutungen machen. Wäre der stattfindende Vorgang (um diese Möglichkeit als die allgemeinere vorwegzunehmen) irreversibel, entspräche also etwa einem Prozess folgenden Schemas:

$$A + \text{Licht} \rightarrow B$$
$$B \rightarrow A + C + \text{Phosphoreszenz},$$

wobei A einen lichtempfindlichen Stoff, B sein photochemisches Umwandlungsprodukt darstellen würde, mit der Eigenschaft, sich unter Lichtemission in einen dritten indifferenten Stoff C und den lichtempfindlichen Stoff A umzuwandeln, so würde auch bei intermittierender Lichtquelle eine Verringerung des Leuchtvermögens des phosphoreszierenden Stoffs in erheblichem Masse auftreten, indem sich die bei jeder Einzelbelichtung umgewandelten Mengen von A, resp. B, addierten. Wäre dagegen der eintretende Prozess ein umkehrbarer, entspräche also etwa folgendem Schema:

$$A + \text{Licht} \rightarrow B$$
$$B \rightarrow A + \text{Phosphoreszenz},$$

worin an die Stelle des indifferenten Stoffs C wieder der ursprünglich vorhandene lichtempfindliche Stoff A erscheinen würde, so könnte bei Anwendung der gewöhnlichen Lichtquellen entsprechend dem aus der Intensität des Phosphoreszenzlichts zu schätzenden äusserst geringen Energieumsatz auch nur eine sehr geringe chemische Veränderung zu erwarten sein, weshalb nur dann eine merkliche Ermüdung des Leuchtkörpers zu vermuten wäre, wenn es gelänge, das in Frage stehende photochemische Umwandlungsprodukt B an der Rückverwandlung in A z. B. durch anderweitige chemische Bindungen zu hindern. Da von vornherein, weder der einen, noch der andern Auffassung eine grössere Berechtigung zugesprochen werden konnte, so mussten bei dem Versuch einer experimentellen Lösung der Frage beide hier besprochenen Möglichkeiten berücksichtigt werden, worüber im letzten Teil der Arbeit ausführlich berichtet werden wird.

Ein anderer Weg zur Entscheidung oben gestellter Frage läge darin, durch ein genaues Studium der chemischen Natur und der Entstehungsbedingungen der lumineszierenden Substanzen indirekte Schlüsse auf die

eventuellen mit dem Leuchtvorgang verknüpften chemischen Änderungen zu ermöglichen. Es handelt sich also mit andern Worten hier um die Darstellung und Untersuchung chemisch möglichst weitgehend definierter Leuchtstoffe. Da hierüber mannigfaltige Erfahrungen vorliegen, so soll im folgenden zunächst eine historische Übersicht über den Stand der diesbezüglichen Kenntnisse gegeben werden.

Die erste zusammenfassende Darstellung hierüber findet sich im sechsten Buche des oben erwähnten Werkes von Ed. Becquerel. Der vorausgehende umfassende Hinweis auf die Resultate älterer Arbeiten macht es unnötig, an dieser Stelle weiter zurückzugreifen, zumal diese zur Lösung obiger Frage nichts Wesentliches beigetragen haben. Seine eigenen Versuche führen zu folgenden Ergebnissen: Bezüglich der Darstellung phosphoreszierender Substanzen wird im besondern bei den Erdalkalisulfiden ein Einfluss der Darstellungstemperatur; bei diesen und zahlreichen andern untersuchten lumineszierenden Verbindungen, teils künstlichen, teils natürlichen Ursprungs, ein Einfluss der Darstellungsweise, resp. Herkunft, ihrer Kristallformen, ferner gewisser Zusätze auf Farbe und Intensität des ausgesandten Lichts beobachtet, und im besondern auf die das Leuchtvermögen stark begünstigende Wirkung geringer Spuren von Mangan aufmerksam gemacht. Die von E. Lommel[1]) im Spektroskop mit phosphoreszierendem Okular gemachten Untersuchungen an leuchtenden Sulfiden entbehren für den hier eingenommenen Standpunkt besondern Interesses, da sie mit chemisch nicht definierten Stoffen ausgeführt wurden. Wichtiger erscheinen die zahlreichen Arbeiten, die sich an die Versuche Ed. Becquerels einerseits und an die von W. Hittorf[2]) gemachte Entdeckung der durch elektrische Entladung in Vakuumröhren verursachten Lumineszenz anschliessen. Hier sind zunächst die Arbeiten von W. Crookes[3]) und Lecoq de Boisbaudran[4]) zu nennen. Obgleich sie im besondern die Erscheinungen der Elektrolumineszenz behandeln, wie E. Wiedemann[5]) die Mannigfaltigkeit der Lumineszenzerscheinungen in Entladungsröhren zusammenfassend bezeichnete, so hat doch Ed. Becquerel[6]) und später E. Wiedemann und G. C. Schmidt[7]) ihre weitgehende Analogie mit

---

[1]) Wied. Ann. **20,** 847 ff. (1883); **30,** 473 (1887).

[2]) Pogg. Ann. **136,** 1 u. 197 (1869); Jubelband 430 (1874); Wied. Ann. **7,** 553 (1879); **20,** 705 (1883); **21,** 90 (1884).

[3]) Phil. trans. **176,** 169 (1881), — Chem. News **43,** 237 (1881).

[4]) Compt. rend. **103—109** (1886—1889)

[5]) Wied. Ann. **34,** 463 (1888).

[6]) Compt. rend. **101,** 205 (1885).

[7]) Wied. Ann. **54,** 604 (1895); **56,** 201 (1895).

der Photolumineszenz in einer Weise dargetan, dass sie hier nicht übergangen werden dürfen. Bedeutsam an den Arbeiten beider Forscher ist der Nachweis der häufigen Notwendigkeit, wenn auch nur äusserst geringer Spuren gewisser Stoffe in den untersuchten leuchtenden Salzen, um die für sie charakteristischen Leuchtspektra zu erhalten, anderseits eines äusserst starken Einflusses dieser Spuren auf das schon vorhandene Eigenleuchtspektrum einer andern Verbindung. W. Crookes[1]) weist bei dem Versuche die beobachteten diskontinuierlichen Leuchtspektra für eine neue spektralanalytische Methode zu verwerten, Yttrium, Samarium und Chrom als solche wirksame Verunreinigungen nach und glaubte z. B. Samarium noch bei einer Verdünnung von 1 : 2500000 im Kalk nachweisen zu können. Spätere Untersuchungen in neuester Zeit von W. Muthmann, E. Baur und R. Marc[2]) angestellt, erweisen dagegen Spuren bunter Erden als die eigentlich hier wirksamen Verunreinigungen. Lecoq de Boisbaudran[3]) erweitert die Kenntnis der Zahl dieser Stoffe durch Wismut, Mangan, Kupfer und Eisen. Er ist als erster zu nennen, der den Zustand dieser Verunreinigungen als feste Lösung charakterisiert und als eine wichtige Bedingung für ihre Bildung den Einfluss hoher Temperaturen hinstellt. Als hauptsächlichste Resultate seiner Untersuchungen erscheinen folgende: Nicht nur der gelöste Stoff, sondern auch das Lösungsmittel beeinflusst die Lumineszenz. Die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Lösungsmittel oder gelöster Stoffe ruft eine Lumineszenz hervor, die sich im allgemeinen als verschieden von der Summe der Einzelkomponenten erweist. Es gibt auch reine Stoffe, denen die Fähigkeit zu lumineszieren zukommt. — Zu derselben Zeit ungefähr findet ferner A. Verneuil[4]) kleine Mengen Wismut in der bekannten violett leuchtenden Balmainschen Leuchtfarbe, und bei der Analyse von den zur Darstellung gut leuchtender Calciumsulfidpräparate verwandten Schalen eines Muscheltieres kleine Mengen von Natriumcarbonat und Kochsalz, deren Lumineszenz verstärkende Wirkung dann auch durch synthetische Versuche dargetan wird. Im Gegensatz aber zu dem die Phosphoreszenz überhaupt erst bedingenden Wismutgehalt werden diese Zusätze nur als die Leuchtkraft begünstigende Schmelzmittel angesehen. Interessant und mit diesen

---

[1]) Phil. trans. **176,** 169 (1881).

[2]) W. Muthmann und E. Baur, Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 1748 und 2028 (1900). — E. Baur und R. Marc, Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 2460 (1901).

[3]) Loc. cit.

[4]) Compt. rend. **103,** 600 (1886); **104,** 501 (1887); siehe auch Ed. Becquerel, Compt. rend. **104,** 551 (1887).

Fragen im engen Zusammenhang stehend, erscheint ferner die von ihm in Gemeinschaft mit Frémy[1]) ausgeführte Darstellung des bekanntlich im Phosphoroskop kräftig leuchtenden Rubins aus chromhaltiger Tonerde und die hierbei beobachtete vorteilhafte Wirkung kleiner Mengen von Baryumfluorid. Analoge, an dem leuchtenden Zinksulfid, der sogenannten Sidotschen[2]) Blende, ausgeführte Untersuchungen führten hingegen zu dem merkwürdigen Resultat[3]), dass hier eine geringfügige Reduktion der hexagonalen Modifikation, ferner die Schnelligkeit, mit der die Abkühlung des gebildeten Sulfids erfolgt, das Leuchten bedingend oder begünstigend wirken. Anwesenheit von Fremdstoffen hingegen vernichtet die Leuchtkraft gänzlich, eine Auffassung, mit der auch die später von Ch. Henry[4]) angegebene Methode zur Darstellung phosphoreszierender Zinkblende in Einklang zu bringen ist[5]). Die Resultate von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[6]) über die chemische Zusammensetzung der kathodolumineszierenden Stoffe stimmen mit den von Lecoq de Boisbaudran erhaltenen in vielen Punkten überein und sind in Kürze folgende: Am besten lumineszieren feste Lösungen im Sinne van't Hoffs. Farbe und Intensität des Lichts ist stark von der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs, wenig von der Konzentration des gelösten Stoffs abhängig. Gewisse Zusätze vernichten die Fähigkeit zu leuchten. Starkes Erhitzen bei der Herstellung des Leuchtkörpers begünstigt in vielen Fällen das Auftreten von Nachleuchten. Bei den Halogensalzen der Alkalimetalle wird hingegen in einer von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[7]) gemeinsam ausgeführten, später von Schmidt fortgesetzten Arbeit die Ursache der von E. Goldstein[8]) in einer Reihe von Arbeiten untersuchten sogenannten Nachfarben in dem irreversiblen chemischen Vorgang einer Reduktion dieser Salze durch die negativ geladenen Elektronen und in der Bildung von Alkalisubchloriden wahrscheinlich gemacht. Einige Jahre vorher, 1889, war unterdessen eine Arbeit von P. Lenard und V. Klatt[9]) veröffentlicht

[1]) Compt. rend. **106,** 565 (1888); **111,** 607 (1890).

[2]) Compt. rend. **62,** 142; **63,** 188 (1866).

[3]) Compt. rend. **106,** 1104 (1888); **107,** 101 (1888).

[4]) Compt. rend. **115,** 505 (1892).

[5]) In neuester Zeit ist es K. A. Hofmann und Ducca gelungen, nachzuweisen, dass Leuchtvermögen und Farbe des Ph.-Lichtes auch in diesem Fall durch Schwermetallgehalt (*Cd, Mn*) oder durch Magnesium bedingt ist: Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 3407. — H. Grüne, Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 3076 (1904).

[6]) Wied. Ann. **54,** 604; **56,** 201 (1895).

[7]) Wied. Ann. **64,** 78 (1898).

[8]) Wied. Ann. **54,** 370 (1895); **60,** 491 (1897); Physik. Zeitschr. **3,** 149 (1903).

[9]) Wied. Ann. **38,** 90 (1889).

worden, in der die chemischen Bedingungen, unter denen leuchtende Erdalkalisulfide entstehen, und der Zusammenhang dieser mit Intensität und Farbe des ausgesandten Lichtes wesentlich geklärt werden: Um zu leuchten, müssen die Sulfide geringe Mengen eines Schwermetalls (Kupfer, Mangan, Wismut) in wahrscheinlich gelöstem Zustand enthalten, durch die auch die Farbe des ausgestrahlten Lichts bedingt wird. Wesentlich ferner um ein Leuchtvermögen merklicher Intensität zu zeigen, ist ein geringer Gehalt an einem „Schmelzmittel". Die Gewichtsverhältnisse, unter denen die drei chemischen Komponenten zusammentreten müssen, werden durch synthetische Versuche annähernd ermittelt. Desgleichen wird die Lage der für jede Schwermetallerdalkalikombination charakteristische Bande des Lumineszenzspektrums und ihre Unabhängigkeit von der Art der Erregung festgestellt. Wenig später erscheinen eine grössere Anzahl Arbeiten von J. R. Mourélo[1]) sehr ähnlichen Inhalts über das phosphoreszierende Strontiumsulfid, aus denen an dieser Stelle nur einige interessante Tatsachen hervorgehoben werden sollen: Neben dem Schmelzmittel (Alkalisalz) soll noch ein gewisser Sulfatgehalt zur Erzielung merklicher Leuchtkraft notwendig sein, während Erhitzungsdauer und Temperatur bei der Darstellung im allgemeinen ohne wesentlichen Einfluss sind. Als wirksames Schwermetall erscheint neben dem Wismut das Mangan, dass dem Strontiumsulfid im Gegensatz zu dem blaugrün lumineszierenden Strontiumwismutpräparat eine gelbgrüne Phosphoreszenz erteilen soll. Entscheidend endlich ist die Frage nach dem Einfluss des Schmelzmittels und des Schwermetallzusatzes von de Visser[2]) beantwortet worden. Es gelang ihm durch sorgfältige Reinigung, Baryumsulfid herzustellen, das nicht die geringste Phosphoreszenz mehr zeigte[3]), bei dem er aber durch Zusatz geringer Mengen eines Wismutsalzes die Leuchtkraft erzeugen und durch Steigerung dieser Zusätze bis zu einem gewissen Maximum vermehren konnte, während in einer auf diese folgenden Untersuchung auch die unbedingte Notwendigkeit des Vorhandenseins von Alkali in einer ebenfalls ausserordentlich geringen Menge erwiesen wurde. Schon vorher aber war von G. C. Schmidt[4]) bezüglich kathodolumineszierender Stoffe die Beziehung zwischen wirksamem, gelösten Stoff und Lösungsmittel und speziell der Einfluss des letztern erforscht worden und hatte zu folgenden allgemeinen Ergebnissen geführt: Alle Stoffe lumineszieren, wenn

[1]) Compt. rend. **124—129** (1897—1899).

[2]) Recueil trav. chim. Pays-Bas **20**, 435 (1901); **22**, 133 (1903).

[3]) Vgl. S. 17.

[4]) Wied. Ann. **58**, 103 (1896).

sie in geeignete Lösungsmittel eingebettet sind. Die Farbe des ausgesandten Lichts ist nur in manchen Fällen abhängig vom Lösungsmittel, die Intensität nur in geringem Masse abhängig von der Konzentration des wirksamen gelösten Stoffs, die Ursache der spezifischen Wirksamkeit gewisser Lösungsmittel ist nicht anzugeben, und endlich: das ausgesandte Licht ist nur dann polarisiert, wenn das lösende Medium doppelbrechend ist. In einer spätern Arbeit[1]) wird endlich der allgemeine Satz ausgesprochen: Reine Salze sowohl wie inhomogene Gemische zeigen keine Lumineszenz. Die von W. Wien und J. Tafel untersuchte Fluoreszenz durch Kanalstrahlen brachte aber neue Komplikationen. Ersterer[2]) fand eine Abhängigkeit der Farbe des fluoreszierenden Glases von dem Gase, in dem die Entladung stattfand, letzterer[3]) eine Färbung des unter der Einwirkung von Kanalstrahlen lumineszierenden Zinkoxyds, die sich als identisch mit einer durch mechanische Druckwirkung hervorgerufenen gleichen Färbung erwies, und die er als durch eine andere Modifikation des reinen Oxyds bedingt betrachten zu müssen glaubte, die bei hoher Temperatur, wie sie zur Darstellung des leuchtfähigen Oxyds nötig war, sich wieder in dieses zurückverwandelt. (Eine solche Druckwirkung ist auch an den phosphoreszierenden Erdalkalisulfiden von Klatt und Lenard[4]) und von mir[5]) beobachtet worden und findet in der folgenden Arbeit eine nähere Charakterisierung.) G. C. Schmidt[6]) hat aber den Nachweis geführt, dass sowohl das leuchtende Aluminiumoxyd wie Zinkoxyd Lösungen von Chrom oder Kupfer, resp. Kadmium darstellen, und dass durch sorgfältige Reinigung von diesen wirksamen Schwermetallen nichtlumineszierende Oxyde erhalten werden können.

Übersieht man die hier gegebene Zusammenfassung einer Anzahl wichtiger Arbeiten über Lumineszenz, so lassen sich trotz der unleugbaren grossen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen gewisse allgemeine Gesetzmässigkeiten nicht verkennen. Die Zahl derjenigen lumineszenzfähigen Stoffe, die als chemisch rein bezeichnet werden können, ist immer mehr reduziert worden, indem bei den meisten der Nachweis des Vorhandenseins meist sehr geringfügiger Verunreinigungen geführt worden ist. Diese aber erscheinen offenbar in gelöster Form, und es ergibt sich hierdurch ein Zusammenhang mit den Erscheinungen der Lumineszenz bei flüssigen Lösungen. Im besondern ist eine spezifische

[1]) Drud. Ann. 9, 707 (1902).
[2]) Drud. Ann. 8, 244 (1902). [3]) Drud. Ann. 11, 613 (1903).
[4]) Drud. Ann. 12, 439 (1903).
[5]) Diese Zeitschr. 44, 499 (1903).
[6]) Drud. Ann. 13, 622 (1903).

Wirkung von Schwermetallverunreinigungen auf die Farbe, desgleichen eine solche gewisser leichtschmelzender Zusätze auf die Intensität des Lumineszenzlichts in vielen Fällen konstatiert worden. Anderseits aber ist auffällig, dass die Bedingungen, unter denen sich die festen lumineszierenden Substanzen bilden, in den meisten Fällen von den Untersuchungsbedingungen wesentlich verschieden sind.

Ein eingehenderes Studium der chemischen Natur und der Entstehungsbedingungen eines gut lumineszierenden Stoffs versprach deshalb, einige Anhaltspunkte zur Lösung der oben gestellten Frage zu geben. Als geeignetes Versuchsmaterial erwiesen sich die phosphoreszierenden Erdalkalisulfide, einmal, weil sie ein besonders starkes durch Wellen nicht zu hoher Brechbarkeit erregbares Lumineszenzlicht besitzen, anderseits, weil über ihre chemische Natur nach dem Vorhergehenden die meisten Erfahrungen vorliegen.

Methodisches.

Bei Benutzung der von Klatt und Lenard[1]) angegebenen Darstellungsmethoden und Berücksichtigung der erwähnten Angaben von J. R. Mourélo und de Visser[2]) macht es keine Schwierigkeiten, gut leuchtende Präparate zu erhalten. Um jedoch die auftretende Inhomogenität der Leuchtsteine zu vermeiden, die sich auch bei Verwendung möglichst fein verriebener und verteilter Gemenge der Ausgangsmaterialien einstellte, und die in einer oberflächlichen Oxydation des Sulfids auch bei geschlossenen Tiegeln, in einer Reaktion des Leuchtsteins mit den Wänden des verwandten Tiegelmaterials, endlich in Temperaturdifferenzen innerhalb des Tiegels ihre Ursache hatte, habe ich zunächst versucht, diese Störungen auszuschliessen.

Um einmal die Oxydation zu vermeiden, wurde versucht, die Calcination in Roseschen Tiegeln im Wasserstoff-, dann im Stickstoffstrom auszuführen, doch lieferten diese Versuche aus später zu erwähnenden Gründen schlechte Resultate. Schliesslich habe ich als das Vorteilhafteste erkannt, das zu calcinierende Pulver mit einem Mantel von Erdalkalicarbonat, dem Ausgangsmaterial für die Darstellung des Sulfids, zu umgeben, wodurch gleichzeitig Einwirkung der Tiegelwände und oberflächliche Oxydation vermieden werden konnten. Dieser Mantel hatte allerdings den Übelstand, merkliche Diffusionsvorgänge zwischen ihm und dem Sulfid auftreten zu lassen, und ein Ersatz dieses Mantels durch einen solchen aus Sulfid von gleichem Schwermetallgehalt, wie das

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

innere zu calcinierende Pulver, wäre wünschenswert gewesen, hätte aber einen grossen Materialverbrauch und Zeitaufwand bedeutet; desgleichen wäre die Trennung desselben vom Leuchtstein schwieriger gewesen, die bei Benutzung eines Carbonatmantels leicht und ziemlich vollständig ausgeführt werden konnte. Die ganze Anordnung ersetzte also ein sonst kaum oder wenigstens sehr schwierig herstellbares Tiegelmaterial von genügender chemischer Widerstandsfähigkeit.

Zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen endlich, Erzielung konstanter Temperaturen und auch, um den eventuellen Verunreinigungen der Präparate durch die Gasflamme zu entgehen, ersetzte ich den von anderer Seite zur Calcination verwandten Hempelschen Ofen durch einen elektrischen Widerstandsofen, dessen Beschreibung kurz folgen soll, weil er sich für diese Zwecke als sehr brauchbar erwiesen hat.

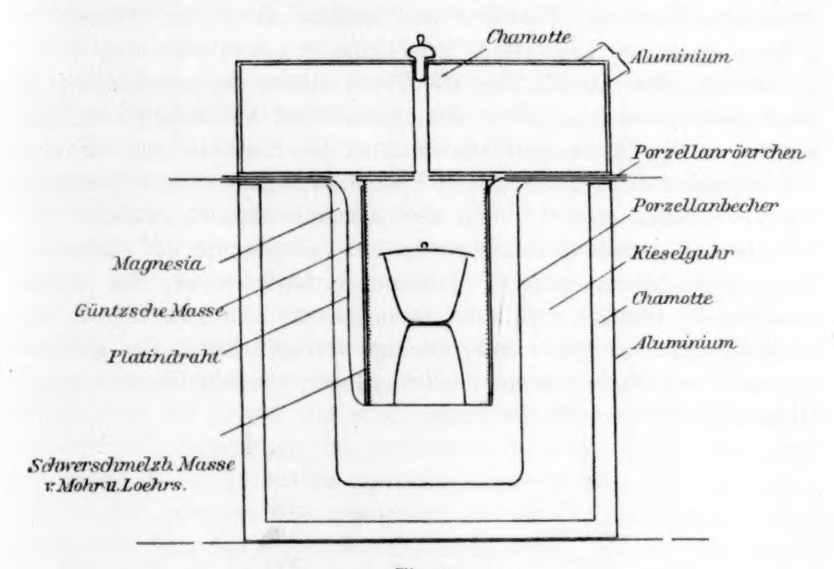


Fig. 1.

Ich habe mich bei seiner Herstellung besonders bemüht, einerseits den verwendeten Platinwiderstand möglichst vor Zerstörung durch chemische Einflüsse zu schützen, anderseits dem Ofen eine möglichst vollkommene Wärmeisolation zu geben. Ersteres wurde in sehr zufriedenstellender Weise erreicht durch Verwendung einer von A. Guntz hierzu empfohlenen Masse, mit der der Platindraht eingehüllt wurde, letzteres durch Umschliessung des eigentlichen Heizkörpers von einer Reihe von Schutzmänteln, deren Anordnung im folgenden besprochen ist. Auch wurde absichtlich vermieden, dem Ofen zwei Öffnungen zu geben, wie

dies bei vielen Konstruktionen der Fall ist, um einen Verlust an Wärme durch Konvektion möglichst herabzusetzen.

Der Heizkörper war ein aus hochgebrannter schwer schmelzbarer Masse von der Firma Mohr und Löhrs in Rudolstadt hergestellter, unten geschlossener, oben mit einem Deckel aus gleichem Material[1]) versehener Becher von 5 cm Durchmesser und 10 cm Länge, dessen Oberfläche durch Rillen rauh gemacht war, um dem Widerstandsdraht bessern Halt zu geben. Dieser war ein etwas flach gewalzter Draht aus reinem Platin, 0·45 mm stark und etwas über 4 m lang, und wurde so auf den Heizkörper möglichst fest aufgewickelt, dass der Abstand zweier Windungen nach den beiden Enden des Zylinders sich wesentlich verringerte. Darauf wurde der Draht durch eine von A. Guntz[2]) angegebene Masse bestehend aus Aluminium- und Magnesiumoxyd überkleidet und durch Mäntel aus gebrannter Magnesia, Kieselgur und endlich durch ein Aluminiumgefäss, dass innerlich mit einer Chamottemasse ausgekleidet war, weiterhin isoliert. Den Deckel über das Ganze bildete ein scheibenförmiger Chamottestein von 5 cm Stärke, der ebenfalls mit Aluminiumblech überzogen war. Die Zuleitungsdrähte waren an den Heizdraht angeschweisst und bestanden aus 0·6 mm dicken Platindrähten, die, durch Porzellanröhrchen isoliert, seitlich durch den Aluminiummantel austraten und durch einen Vorschaltwiderstand an die 110-Voltspannung des städtischen Netzes angeschlossen wurden. Letzterer ermöglichte es, den Widerstand um 0·1 Ohm zu regulieren, wodurch eine sehr gute Regulierung der Temperatur des Ofens bewerkstelligt werden konnte. Der Energieverbrauch des Ofens war ein relativ geringer, weshalb hierüber einige Zahlen angeführt werden mögen.

700°	116 Watt
800°	ca. 139
900°	169
1000°	197
1100°	226
1300°	326
1400°	442[3]).

[1]) Es bestand aus fast SiO_2-freier Magnesia.

[2]) Journ. Chim. Phys. **1**, 177 und 607.

[3]) Die Messungen wurden nach Erreichung des stationären Zustandes vorgenommen, wozu natürlich je nach der Temperatur, die erhalten werden sollte, verschiedene Zeit nötig war. Hierzu wurde gewöhnlich so verfahren, dass zunächst eine um etwa 50° höhere Temperatur im Ofen erzeugt wurde, und darauf durch Verminderung oder zeitweises gänzliches Abstellen des Stromes auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde. Auf diese Weise konnte die Einstellung des stationären Zustandes schneller erreicht werden, als von niedern Temperaturen aus. Die

Die so erreichten Temperaturen waren im Heizraume auf eine Strecke von 8 cm konstant, so dass also eine ganz gleichmässige Erhitzung der viel niedrigern Tiegel erzielt werden konnte. Das Gesamtvolumen des Heizraums betrug nach dem vorigen 62·5 ccm.

Die Darstellungsweise der Leuchtpräparate war nun, wenn keine andere Bereitungsmethode angegeben ist, folgende: Das nach den Angaben von Klatt und Lenard mehrmals gereinigte Erdalkalicarbonat wurde mit überschüssigem aus Schwefelkohlenstoff mehrmals umkristallisierten Schwefel möglichst fein verrieben und zu diesem Gemenge das betreffende Schwermetall in Gestalt einer sehr verdünnten, wässerigen oder alkoholischen Lösung des Nitrats, resp. Sulfats zugefügt. Der entstandene Brei wurde in der Reibschale auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft, darauf von neuem verrieben und zum Abbrennen in einen Porzellantiegel gebracht, der verschlossen über der freien Flamme eines Teclubrenners je nach der Grösse des Tiegels und der Menge des in ihm enthaltenen Gemisches 10—30 Minuten erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt mit der nötigen Menge eines Schmelzmittels (bei Calcium Na_2SO_4, bei Strontium und Baryum reine Flussspatkristalle) in der Achatreibschale verrieben, das feine Pulver allseitig von dem Erdalkalicarbonatmantel umgeben und in einem unglasierten, geschlossenen Porzellantiegel im elektrischen Ofen bestimmte Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt. Diese wurde mit einem Platinrhodiumelement gemessen, und zwar so, dass die heisse Lötstelle den Deckel des Tiegels berührte. Vorher hatte ich mich überzeugt, dass bei Einführung des Thermoelements in das mit dem Erdalkalicarbonat gefüllte Innere des Tiegels die angezeigte Temperatur keine andere war, und auch die Einstellung des stationären Zustandes nach Einführung des Tiegels in den Ofen nicht merklich längere Zeit in Anspruch nahm, was bei der geringen Wärmekapazität der verwandten kleinen Tiegel verständlich ist. Die Dauer der Erhitzung wurde von der Zeit an gerechnet, zu der der Tiegel in den Ofen gebracht war, bis zu der, wo er daraus entfernt wurde. Wenn der Ofen zur Einführung des Tiegels geöffnet wurde, habe ich die Stromstärke stets um ein geringes erhöht, wodurch eine sehr schnelle Einstellung des stationären Wärmezustandes erreicht wurde. Die Tiegel wurden dann in geschlossenem Zustande auf einem Eisenblech abgekühlt und erst nach dem Erkalten geöffnet.

Temperaturschwankungen lagen innerhalb der Fehlergrenzen des Thermometers (ca. $\pm 10^{\circ}$). Die zur Einstellung erforderliche Zeit (ein bis zwei Stunden) war relativ gross, was sich leicht aus der durch die Wärmeisolierungen hervorgerufenen grossen Kapazität und der schlechten Wärmeleitung erklärt.

Die Trennung des einen harten Stein darstellenden Leuchtkörpers vom Mantel geschah darauf, wie erwähnt, leicht und vollständig.

Der Sulfidgehalt, der durch titrimetrische Bestimmungen des aus dem fein verriebenen Leuchtkörper mit Säure entwickelbaren Schwefelwasserstoffs ermittelt wurde, war nach dieser Darstellungsmethode ein relativ geringer und betrug selten mehr als 25 %, wenn die Calcination bei 800° und etwa 20 Minuten lang fortgesetzt wurde. Wiederholte man die Calcination öfter, oder erhitzte man die Präparate lange Zeit auf besonders hohe Temperatur, so nahm er infolge der nicht vollständigen Trennbarkeit des Mantels vom Leuchtstein einerseits und infolge von Diffusionserscheinungen ziemlich beträchtlich ab. Eine Erhöhung des Sulfidgehalts, die durch öfteres Abbrennen des Carbonats mit Schwefel zu erreichen war, erwies sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen zur Erlangung definierter Präparate nicht geeignet.

Die Beobachtung des Phosphoreszenzlichts geschah im allgemeinen folgendermassen: Der Leuchtstein wurde vom Mantel befreit und in kleinere Stücke zerbrochen, damit auch das Innere des Leuchtsteins belichtet und beobachtet werden konnte. Die Belichtung geschah, um von der Witterung und Tageszeit unabhängig zu sein, mit einer Bogenlampe von 8 Amp. Stromstärke und ca. 55 Volt Spannung, die ganz in einen lichtdichten Kasten eingeschlossen war, der an der Vorderseite eine Falltür hatte. Die Untersuchung geschah stets nach einigem Verweilen im dunklen Zimmer mit ausgeruhtem Auge. Es wurde dann die Falltür geöffnet, die zu belichtenden Präparate in eine Entfernung von 8 cm von dem Lichtbogen gebracht, die Lampe bei geschlossenen Augen entzündet und nach ca. 1 Minute Belichtungszeit, die stets genügte, um den Präparaten die maximale Leuchtkraft zu geben, die Falltür geschlossen. Gleich darauf erfolgte die Beobachtung, so dass immer die Anfangsintensitäten verglichen wurden, auf die sich also sämtliche gemachte Angaben beziehen, bei denen die Untersuchung okular erfolgte. Ein Photometer kam nicht in Anwendung, sondern es wurden Differentialversuche angestellt, und die Bestimmung der Intensität geschah einfach durch Vergleich der so erhaltenen Präparate und Einordnung dieser in eine willkürliche Skala. Handelte es sich um die Beobachtung besonders geringer Unterschiede, so wurde der Leuchtstein zerkleinert und in runde, annähernd gleich grosse, mit planparallelen Wänden versehene Glasfläschchen gebracht, wodurch gleiche und grössere Oberflächen zur Belichtung und Beobachtung erzielt wurden. Bei einigen Versuchen kam auch ein Phosphoroskop, bei dem die Rotation der Scheiben durch einen Elektromotor besorgt wurde, in Anwendung.

In manchen Fällen schliesslich geschah der Vergleich der Intensitäten des Phosphoreszenzlichts auch auf photographischem Wege. Obgleich hier die Methode eine wesentlich andere war, indem nicht die Anfangsintensitäten, sondern das Integral der Intensität über eine bestimmte Zeit, d. h. Teile des Leuchtenergieinhalts, verglichen wurden, und nur die photographisch wirksamen Strahlen zur Geltung kamen, so waren die Resultate doch im allgemeinen, besonders bei Benutzung orthochromatischer Platten, die gleichen, weil auch hier die Anfangsintensität den weitaus grössten Einfluss besass. Um möglichst kontrastreiche Platten zu erhalten, wurde die Expositionszeit ausserdem möglichst kurz, die Entwicklungszeit möglichst lang gewählt. Die Leuchtkörper befanden sich dabei in den beschriebenen Fläschchen in einem Abstand von 17 oder 50 mm von der photographischen Platte. Verwandt wurde die Momentplatte von Schleussner und die Colorplatte von Westendorp und Wehner. Die Expositionszeit betrug meist zwei, manchmal eine Minute, im übrigen wurden die Versuchsbedingungen so konstant als möglich gehalten, um vergleichbare Bilder zu erzielen.

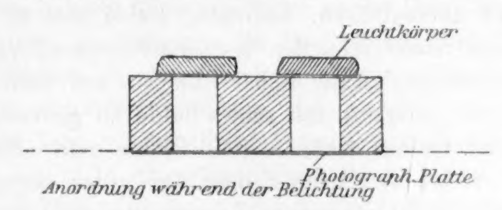


Fig. 2.

Reinigung des Materials (Eisen und Platin als Phosphorophore).

Die Arbeiten von Klatt und Lenard und von de Visser[1]) hatten ergeben, dass die Eigenschaft zu phosphoreszieren nicht den reinen Sulfiden zukommt, sondern einem Gemisch aus drei Komponenten: dem Hauptbestandteil (Erdalkalisulfid) und geringen Mengen eines Schwermetalls und eines Schmelzmittels. Der erste der beiden Zusätze wird von genannten Forschern als im Sulfid gelöst, letzterer als den Lösungsvorgang begünstigend und die Beständigkeit des Sulfids erhöhend angenommen.

Ich habe nun zunächst in vielen Versuchen die Richtigkeit der Angaben dieser Forscher geprüft und bestätigt gefunden, indem ich den ausserordentlichen Einfluss geringer Mengen jener Zusätze auf die Intensität und Farbe des Phosphoreszenzlichtes wieder feststellte, doch gelang es mir zunächst ebenso wenig wie Klatt und Lenard bei Vermeidung von Zusätzen die Phosphoreszenz zum Verschwinden zu bringen.

[1]) Loc. cit.

de Visser ist es, wie erwähnt wurde[1]), allerdings gelungen, durch sorgfältige Reinigung nicht phosphoreszierendes Baryumsulfid zu erhalten, doch scheint es nicht erwiesen, dass er wirklich reines Sulfid vor sich hatte, denn, wie später gezeigt werden wird, ist es möglich, ziemlich stark verunreinigte Sulfide zu erhalten, denen keine merkliche Leuchtkraft zukommt.

Ich habe nun versucht, den Nachweis, dass Anwesenheit eines Schwermetalls zur Entstehung phosphoreszierender Erdalkalisulfide nötig ist, am Strontiumsulfid zu führen, indem ich zunächst ein von Klatt und Lenard[2]) angegebenes Verfahren anwandte, durch Glühen der Sulfide mit Ammoniumchlorid das enthaltene Schwermetall (Wismut oder Kupfer) in die flüchtigen Chloride überzuführen und so zu entfernen. Es hinterblieb aber stets, wie auch von diesen angegeben wird, eine auf diesem Wege nicht zu beseitigende blaue Phosphoreszenz. Daher versuchte ich eine Reindarstellung des Sulfids, indem ich ein von Sabatier[3]) angegebenes Verfahren, das Carbonat durch Überleiten von Schwefelwasserstoff bei Rotglut und Abkühlenlassen im Wasserstoffstrom in Sulfid überzuführen, benutzte. Dabei war es möglich, bei Anwendung eines relativ schnellen Wasserstoffstromes, langsamem Abkühlen und Anwendung relativ reiner Gase ein nur noch oberflächlich sehr schwach grau gefärbtes, fast reines Sulfid zu gewinnen, das keine merkliche Phosphoreszenz mehr zeigte. Glühte man aber das Sulfid nach gutem Verreiben von neuem unter den früher angegebenen Vorsichtsmassregeln, so erhielt man ein merklich grünblau leuchtendes Sulfid. Eine zu jener Zeit erschienene Arbeit von Hasslinger[4]) über die sogenannte schwarze Modifikation des Schwefels, in der er nachweist, dass diese eine auch bei wiederholter Destillation des Schwefels schwer zu entfernende flüchtige Eisenverbindung darstelle, veranlasste mich endlich, zu Darstellungen des Sulfids aus elementarem Schwefel und Carbonat durch Abbrennen wieder zurückzukehren, indem ich vorher den benutzten Schwefel durch langes Kochen unter vermindertem Druck von der Eisenverbindung zu befreien suchte. Das hieraus resultierende Sulfid zeigte auch nach erneuter Calcination mit Schwefel bei 800° in der Tat nur noch eine ganz schwach bläuliche Phosphoreszenz, die zu entfernen mir allerdings nicht möglich war.

Die Schwierigkeit durch einfache analytische Methoden, die wirksamen Verunreinigungen zu entfernen, der tatsächliche Nachweis von

[1]) Siehe S. 10. [2]) Wied. Ann. **38**, 92 (1889).
[3]) Compt. rend. **88**, 651 (1879).
[4]) Wiener Monatshefte für Chemie **24**, 729 (1903).

Eisen mit der Rhodanätherreaktion in den verschiedenen verwandten Reagenzien, im Leuchtgas, und das Vorhandensein einer Eisenlinie im Schwefelspektrum, wie sie von Eder nachgewiesen wurde, ferner die auftretende blaue Phosphoreszenz, die im Strontium weder dem Mangan, noch dem Wismut, noch dem Kupfer zuzuschreiben sein konnte, endlich die starke Abnahme des Phosphoreszenzlichtes nach Reinigung des verwandten Schwefels vom Eisen liessen vermuten, dass das wirksame Metall hier nicht eines der drei genannten, sondern Eisen sei. Es wurden nun Versuche angestellt, in denen geringe Mengen von Eisen meinen reinsten Sulfiden zugefügt wurden: Nach dem Glühen zeigte sich tatsächlich die blaue Phosphoreszenz in allen Fällen wesentlich verstärkt. Genaue Bestimmungen derjenigen Eisenmenge, die zugesetzt werden müsste, um eine optimale Phosphoreszenz zu erzielen, konnten nicht ausgeführt werden, da ja immer offenbar mit schon eisenhaltigem Material gearbeitet wurde. Jedoch scheint sie nach meinen Versuchen wesentlich tiefer zu liegen, als die von Klatt und Lenard angegebene Optimaldosis für Kupfer. Das offenbar additive Verhalten der „Eisenphosphoreszenz“ gegenüber der des Kupfers gab ein einfaches Mittel an die Hand, sich von diesem störenden Einfluss zu befreien: die Beobachtung der Phosphoreszenz aller Kupferpräparate geschah durch ein Chromatfilter, durch das die blauen Strahlen absorbiert wurden.

Ausserdem habe ich bei diesen Versuchen noch eine Beobachtung gemacht, die ich nicht unerwähnt lassen möchte, weil sie die grosse Empfindlichkeit dieser lumineszierenden Stoffe für das Auftreten von Farbunterschieden charakterisiert: Ersetzte ich den als Schutzmantel[1]) gegen die Einwirkung der Verbrennungsgase des Bunsenbrenners beim Abbrennen verwandten Porzellantiegel durch einen Platintiegel (es geschah der bessern Wärmeleitung wegen), so trat nach der Calcination eine schwache, aber deutliche Rosaphosphoreszenz auf, die sich auch dadurch erhalten liess, dass man dem Gemisch beim Abbrennen geringste Mengen eines Platinsalzes zufügte. Ob diese rote Phosphoreszenz wirklich dem Platin zuzuschreiben oder durch einen durch dieses nur veranlassten, die Leuchtfarbe modifizierenden chemischen Prozess zu erklären ist, muss dahingestellt bleiben, doch ist es nicht unmöglich, dass die von Klatt und Lenard beobachteten Phosphoreszenzfarben[2]), die sich nicht

---

[1]) Bei den Versuchen, nichtleuchtendes Sulfid herzustellen, wurde beim Abbrennen des Carbonat-Schwefelgemenges der Tiegel verschlossen in einen zweiten ebenfalls verschlossenen gesetzt, um den das Gemenge enthaltenden Tiegel vor einer direkten Berührung mit den von mir als eisenhaltig erwiesenen Flammen des Bunsenbrenners zu schützen. [2]) Loc. cit. S. 98.

durch die genannten Zusätze erklären liessen, mit dieser Erscheinung im Zusammenhang stehen, da sie, wie ausdrücklich angegeben wird, in Platintiegeln gearbeitet haben.

Die Druckwirkung.

Ein eigentümliches Charakteristikum für die chemische Natur dieser Sulfide ergibt sich ferner in der früher von mir aufgefundenen Druckwirkung[1]). Da im folgenden mit den so erhaltenen Verreibungsprodukten zahlreiche Versuche angestellt worden sind, so mag an dieser Stelle einiges über ihre Natur und die Art ihrer Darstellung berichtigend und ergänzend zu der früher veröffentlichten Notiz angegeben werden.

Beim Verreiben in der Achatreibschale zeigen die phosphoreszierenden Sulfide das Auftreten einer „Verreibungsfarbe" und eine Abnahme der Phosphoreszenz, und zwar Strontium- und Baryumsulfid erheblich schneller und stärker als Calciumsulfid, was seinen Grund in der grössern Härte der erstgenannten Sulfide selbst und des ihm zugesetzten Schmelzmittels hat. Eine vollständige Vernichtung der Leuchtkraft ist auf diesem Wege nicht möglich, obgleich die Empfindlichkeit des Strontiumsulfids z. B. so gross ist, dass jeder Schlag des Pistills einen farbigen, nicht mehr phosphoreszierenden Flecken hinterlässt, und ein blosses Schütteln des Präparats im Glasröhrchen die Phosphoreszenz nach einiger Zeit oberflächlich vernichtet.

Zwischen den auftretenden schwachen Färbungen und der Leuchtfarbe besteht aber die vermutete Beziehung der Komplementarität nicht, vielmehr kann die Verreibungsfarbe als eine spezifische Eigenschaft des Trägers angesehen werden: Verriebenes Calciumsulfid zeigt im allgemeinen eine fleischfarbene, Strontium eine rötliche, Baryum eine grünblaue Verreibungsfarbe. Die Abhängigkeit der Verreibungsfarbe von dem Erdalkalisulfid scheint folgender Versuch einigermassen darzutun: Mischte man gleiche Mengen verschiedener Sulfide und bereitete aus dieser Mischung den Leuchtstein, so ergab die Verreibungsfarbe immer die Mischfarbe aus den Eigenfarben der beiden Komponenten.

Die Färbungen bleichen bei Gegenwart feuchter Luft im Lichte ziemlich rasch aus, im trockenen Wasserstoff dagegen erweisen sie sich auch im Lichte vollkommen beständig. Aufschlämmen in wasserfreiem Alkohol, in Benzol und Äther ändert sie nicht, in Wasser gebracht verschwinden die Färbungen der Pulver fast augenblicklich. Diesen Änderungen entspricht aber keine Wiederherstellung des Phosphoreszenzvermögens.

---

[1]) Loc. cit. und Klatt und Lenard, loc. cit.

Inhomogenität unter dem Mikroskop, Änderung des Gesamtgewichtes oder des Sulfidgehalts, des verriebenen gegen das unverriebene Produkt konnte nicht konstatiert werden, dagegen scheint eine Zunahme des spezifischen Gewichts um etwa 3% beim Verreiben des leuchtenden Strontiumsulfids einzutreten, doch soll diesem Resultat wegen der grossen hierbei auftretenden und schwer zu beseitigenden Versuchsfehler keine zu hohe Bedeutung beigelegt werden[1]).

Der Einfluss der Temperatur auf die Beständigkeit der Verreibungsprodukte scheint ein ausserordentlich grosser zu sein, denn es gelingt, schon bei Temperaturen von 100° aufwärts eine allmähliche Rückverwandlung des Verreibungsproduktes in das leuchtende zu erzielen, die bei Erhitzung auf die Darstellungstemperatur eine vollständige wird. Die Geschwindigkeit der Umwandlung steigt mit wachsender Temperatur; sie tritt bei etwa 900° in wenigen Minuten ein. Die Wahrscheinlichkeit einer Zunahme des spezifischen Gewichts und die eben erwähnte Unbeständigkeit des Verreibungsprodukts schon bei relativ geringer Temperaturerhöhung, die eine solche auch bei Zimmertemperatur wahrscheinlich machte, liessen vermuten, dass es sich bei diesem Vorgang um eine mit mechanischer Arbeitsleistung vor sich gehende chemische Änderung handele, bei der die bekannte thermodynamische Gleichung:

$$\frac{d \ln k}{dP} = \frac{V_0}{RT} \quad {}^{2})$$

Geltung besässe. Ich habe deshalb versucht, die Umwandlung des leuchtenden Präparats in das Verreibungsprodukt und dessen Rückverwandlung in das leuchtende bei einer und derselben Temperatur auszuführen, indem ich den leuchtenden Körper in einem zugeschmolzenen dickwandigen Glasgefässe, in dem die Luft durch Wasserstoff ersetzt war, in einem Paraffinbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 155° schwankte, mit Glasperlen drei Stunden lang schüttelte. Bei einem im übrigen ganz gleichen Versuch wurde die Schüttelung bei Zimmertem-

---

[1]) Erhaltene Werte für das spezifische Gewicht bei Strontiumsulfid mit CaF_2- und Cu-Zusatz:

verrieben	leuchtend
3·75	3·68
3·75	3·65

Mit möglichst geringem CaF_2-Zusatz und nach etwa einstündigem Verreiben:

verrieben	leuchtend
3·69	3·45

[2]) V_0 = Volumenänderung bei der Umwandlung von einem Mol der einen Modifikation in ein Mol der andern (M. Planck, Wied. Ann. **32**, 462. 1887). Prinzip von Le Chatelier.

peratur vorgenommen. Es ergab sich in beiden Fällen eine deutliche Abnahme der Leuchtkraft und das Auftreten der Rotfärbung. Ein die doppelte Zeit auf die angegebene Temperatur erhitztes rotes Pulver zeigte nach dieser Erwärmung bereits eine allerdings sehr schwache, aber merkliche Zunahme der Leuchtkraft. Es scheint hiernach also berechtigt, die Erscheinung als Verschiebung eines Gleichgewichts zwischen zwei instabilen Phasen durch äussern Druck zu betrachten, da, wie später gezeigt werden wird, auch das leuchtende Präparat als bei Zimmertemperatur instabil angesehen werden muss. Dass derartige Fälle möglich, zeigt das bekannte Gleichgewicht zwischen Harnstoff und isocyansaurem Ammonium, die unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen instabil sind und freiwillig in Ammoniumcarbonat übergehen. Ein Lösungsgleichgewicht in dem nur zeitlich beständigen Äthylacetat würde ähnliche Verhältnisse darstellen. — Bei der beschriebenen Rückverwandlung des verriebenen in das leuchtende Präparat bei niederer Temperatur scheint die Anwesenheit des Schmelzmittels von hohem Einfluss, indem die Umwandlung bei Gegenwart dieses ausserordentlich viel schneller und vollständiger zu erzielen ist. Die Analogie mit dem von G. Tammann beobachteten Einfluss indifferenter Stoffe auf die Entglasungsgeschwindigkeit ist hier augenscheinlich. Anderseits zeigen die schmelzmittelfreien Präparate auch die Verreibungsfarbe ausserordentlich viel schwächer, was seinen Grund einmal in dem Fehlen der spezifisch-katalytischen Wirkung des Schmelzmittels, das seine beschleunigende Kraft in beiden Richtungen betätigen muss, anderseits wohl in der geringern Härte der möglichst schmelzmittelfrei hergestellten Leuchtsteine[1]) hat.

Die Darstellung der phosphoreszierenden Sulfide.

Der Hauptteil meiner experimentellen Arbeiten war der Untersuchung der Bedingungen gewidmet, die zur Herstellung möglichst gut leuchtender Präparate erforderlich sind. Es gibt bekanntlich eine ganze Reihe von empirischen Vorschriften, die nach den Angaben der Autoren zu optimal phosphoreszierenden Leuchtstoffen führen sollen. Es galt nun, diese empirischen Daten in ihre einzelnen Faktoren zu zergliedern und deren Bedeutung einzeln zu verfolgen, um Rechenschaft zu erlangen über ihre Wirksamkeit auf das Endprodukt des Darstellungsprozesses. Diese Aufgabe zu lösen, ist mir bis zu einem gewissen Grade gelungen. Es hat sich nämlich in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer

[1]) Siehe hierzu S. 450.

diesbezüglicher Untersuchungen ergeben, dass alle Versuchsbedingungen so zu wählen sind, dass das endgültige Produkt bei Zimmertemperatur eine räumlich möglichst konzentrierte homogene Lösung des Schwermetalls darstellt. In welcher Weise die einzelnen Faktoren auf das Endergebnis einwirken können, soll auf Grund der später beschriebenen Versuche zunächst an einem konkreten Beispiel dargelegt werden.

Betrachten wir das mehr oder weniger inhomogene Gemenge von Erdalkalisulfid und Schwermetallsulfid und Schmelzmittel, wie es nach dem ersten Abbrennen unter Zugrundelegung etwa der Klatt und Lenardschen Rezepte resultiert! Dieses Gemenge wird ein zweites Mal erhitzt; je höher die Temperatur dieser zweiten Calcination ist, um so grösser ist die Löslichkeit des Schwermetallsulfids, um so konzentrierter ist die Lösung, falls genügend Schwermetall im Gemenge vorhanden war, da die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Ist im ursprünglichen Gemenge mehr Schwermetallsulfid vorhanden als der Löslichkeit bei der Calcinationstemperatur entspricht, so bleibt ungelöstes übrig und würde nach dem Abkühlen das resultierende Präparat grau färben, Lichtabsorption und damit Abnahme der Leuchtkraft bedingen. Allerdings kann durch längeres Erhitzen der unerwünschte Überschuss des Schwermetalls entfernt werden — sei es durch Verdampfen dieses, sei es dadurch, dass das gelöste Metall an der Berührungsfläche mit der atmosphärischen Luft verdampft und oxydiert und weiterhin infolge von Diffusion durch neues Metall aus dem Innern ersetzt wird, wodurch eine weitere Auflösung des überschüssigen Metalls ermöglicht wäre. Aber bei längerm Erhitzen treten auch andere Vorgänge ein, welche die Leuchtkraft des resultierenden Präparats wiederum vermindern: Oxydation des Erdalkalisulfids und Reaktion mit den Tiegelwänden. Hierdurch wird die Konzentration des Lösungsmittels mithin die maximale räumliche Konzentration des Schwermetallsulfids verringert.

Versucht man, das überschüssige Schwermetallsulfid durch Anwendung einer viel höhern Erhitzungstemperatur in Lösung zu bringen, so kann dies allerdings von Erfolg sein, dafür sind aber auch die eben beschriebenen ungünstigen Vorgänge (Oxydation, Diffusion des Erdalkalisulfids und Verdampfung des Schwermetallsulfids) viel rapider geworden, so dass sie insbesondere bei längerer Erhitzungsdauer in ihrer Wirkung die reichlichere Auflösung des überschüssigen Schwermetallsulfids überkompensieren, d. h. in Summa ein schlechter leuchtendes Präparat erzielen können.

Besonders schädlich wirken zu lange Erhitzung, resp. zu hohe Temperatur natürlich dann, wenn von vornherein nur so viel Schwermetall

vorhanden ist, dass es sich bei der betreffenden Calcinationstemperatur gerade vollständig auflösen kann. In diesem Fall würden eine weitere Temperaturerhöhung oder eine längere Erhitzungsdauer nur ungünstig wirken. Eine Möglichkeit, diesen schädlichen Einfluss herabzumindern, läge in einer Vergrösserung der Gesamtmenge der Mischung, denn eine solche würde den Quotienten $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$ vermindern.

Anderseits darf die Erhitzungsdauer nicht zu kurz gewählt werden, da ja das Produkt, das nach dem Abbrennen resultiert, keineswegs homogen ist, sondern das Schwermetall zurzeit in der Hauptsache in ungelöster Form enthält. Da die Auflösung dieses Metalls, wie jeder Lösungsvorgang Zeit erfordert, so würde bei zu kurzer Erhitzung keine vollständige Lösung erfolgen. Die erforderliche Zeit wird um so kleiner sein, je feiner die Verteilung ist, und je höher die Temperatur der zweiten Calcination gewählt wird.

(Die Vorgänge, welche späterhin kurz unter dem Ausdruck Verschwinden des Erdalkalisulfids, resp. Schwermetalls zusammengefasst werden sollen, sind also folgende: Diffusionsvorgang zwischen dem Carbonatmantel und dem Sulfid, Verdampfung des Schwermetalls in einem mit der Temperatur wachsenden Betrage, und zwar a. des abgeschiedenen, b. des in Lösung befindlichen, allmähliche durch den Mantel und den geschlossenen Tiegel nicht gänzlich zu vermeidende Oxydation, die schliesslich auch bei dem Schwermetall merkliche Beträge annimmt und dessen Verdampfung in der abgeschiedenen Form verhindert.)

Man kann indes den Lösungsvorgang auch durch ein anderes Mittel beschleunigen oder nach de Visser[1]) überhaupt ermöglichen: durch den Zusatz des sogenannten Schmelzmittels. Durch solche Zusätze kann die Erhitzungsdauer wesentlich reduziert werden, ohne dass man Gefahr läuft, den Lösungsvorgang noch unvollendet zu lassen. Durch die so ermöglichte Abkürzung der Erhitzungsdauer verringert sich wiederum der Einfluss oben genannter Vorgänge von Diffusion usw. Der Zusatz von Schmelzmittel wirkt also unter Berücksichtigung dieser Faktoren nur günstig. Ein übermässig grosser Zusatz natürlich kann durch Änderung der Konzentration des Lösungsmittels auch indirekt die des Schwermetalls verringern und so eine Abnahme der Leuchtkraft bedingen.

Beim Abkühlen der Lösung von der Calcinationstemperatur treten wiederum verschiedene Vorgänge ein, die die Leuchtkraft des resultierenden Präparats beeinflussen müssen. Die Löslichkeit des Schwermetalls nimmt, wie bereits erwähnt wurde, mit steigender Temperatur

[1]) Loc. cit.

zu. Eine z. B. bei 700° gesättigte Lösung ist bei Zimmertemperatur übersättigt. Über die Geschwindigkeit, mit der übersättigte feste Lösungen inhomogen werden, d. h. auskristallisieren, liegen wenig Beobachtungen vor. Indes lässt sich vermuten, dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen werden, wie sie beim Auskristallisieren übersättigter flüssiger Lösungen oder bei der Erstarrung überkalteter Schmelzen empirisch erforscht worden sind und von Lehmann und Tammann[1]) eine theoretische Grundlage erhalten haben. Demnach wäre bei gegebener Temperatur die Kristallisationsgeschwindigkeit um so grösser, je stärker die Übersättigung ist. Bei gegebener Übersättigung ist die Kristallisationsgeschwindigkeit ceteris paribus um so grösser, je höher die Temperatur ist. In unserm Falle, wo der Übersättigungsgrad mit sinkender Temperatur zunimmt, wirken beide Ursachen in entgegengesetzter Richtung. Meine Versuche zeigen nun, dass (ähnlich wie bei stark überkalteten Schmelzen) der Temperatureinfluss im allgemeinen bei weitem überwiegt. Um also die bei hoher Temperatur nahezu oder vollständig gesättigten Lösungen auch beim Abkühlen auf Zimmertemperatur homogen zu erhalten, müsste man möglichst rasch abkühlen, um so rascher, je konzentrierter die Lösung bei höherer Temperatur war. Anderseits wird langsames Abkühlen eine weitgehende Abscheidung des Schwermetalls zur Folge haben. Am „gefährlichsten“ ist hierbei die erste Periode der Abkühlung, wo noch eine relativ hohe Temperatur besteht. Ist die Temperatur einmal auf etwa 500° gesunken, so ist auch die Abscheidungsgeschwindigkeit so gering geworden, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann.

(Aus dieser Betrachtung über die Rolle, welche die Abkühlungsgeschwindigkeit bei dem Verhalten metastabiler Gebilde spielt, erklärt sich auch zum andern Teil die in der Praxis häufig beobachtete Tatsache, dass Vorschriften, die im Kleinen zu sehr guten Resultaten führen, bei Anwendung grösserer Mengen versagen. Es ist das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche in letzterm Falle ein wesentlich anderes.)

Wie bei allen Ausscheidungsgeschwindigkeiten wird diese nicht bloss von der Temperatur und Übersättigung, sondern auch von andern Bedingungen beeinflusst. So können kleine Teilchen ungelöst vorhandenen Schwermetalls sogenannte Keimwirkung ausüben und die Aus-

---

[1]) Insbesondere Tammann, Diese Zeitschr. **29**, 51 (1899). — Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Tammann, Friedländer, Küster (Diese Zeitschr. **24**—**28**). — A. Wilson, Phil. Mag. **5**, 238 (1900); siehe hierüber die Literaturzusammenstellung bei E. v. Pickardt, Diese Zeitschr. **42**, 18 (1903). — O. Lehmann, Molekularphysik 1888, 1889.

scheidung weitern Schwermetalls beschleunigen, eventuell erst ermöglichen. Eine bei hoher Temperatur homogene Lösung wird daher viel leichter bei Abkühlung auf Zimmertemperatur homogen bleiben als eine inhomogene.

Ein anderes für praktische Zwecke sehr wichtiges Mittel, die Ausscheidungsgeschwindigkeit zu modifizieren, liegt in dem Zusatz verschiedener indifferenter Stoffe, eine Erscheinung, die im besondern in der Eisenmetallurgie und Glastechnik beobachtet worden ist und verwertet wird. So ist z. B. von Charpy und Grenet[1]) der Einfluss des Siliciums auf die Geschwindigkeit und Abscheidungstemperatur des Graphits aus dem Eisenschmelzfluss untersucht worden, während E. Heyn[2]) in seiner den Zeitfaktor bei den Vorgängen in den Eisenkohlenstofflösungen stark betonenden Untersuchung auf die Hysteresis begünstigende Wirkung von Mangan hinweist. Auch soll hier noch einmal auf die Versuche von G. Tammann[3]) hingewiesen werden, wo der grosse Einfluss indifferenter Stoffe auf das spontane Kristallisationsvermögen überkalteter Schmelzen in positivem und negativem Sinne konstatiert wird.

In unserm Fall übernimmt das Schmelzmittel diese Rolle, und zwar verzögert es das Auskristallisieren der überkalteten Lösung beträchtlich, wodurch sich zu seinen oben zusammengefassten günstigen Wirkungen noch eine weitere ausserordentlich wichtige hinzugesellt.

Die Gesamtheit der einzelnen Faktoren, welche bei der Darstellung leuchtender Sulfide wirksam sind, lässt sich nach diesem in folgendem zusammenfassen:

Schmelzmittel wirkt begünstigend:

a. beschleunigt den Lösungsvorgang im inhomogenen Gemenge;
b. verzögert die Abscheidung des Schwermetalls bei der Abkühlung.

Vergrösserung der Abkühlungsgeschwindigkeit wirkt begünstigend: Es wird vollkommnere Übersättigung erzielt. Hierdurch einerseits Abscheidung des Schwermetalls, also Lichtabsorption vermieden, anderseits der Schwermetallgehalt mithin das Leuchtvermögen gesteigert.

Steigerung der Temperatur wirkt:

a. begünstigend: infolge Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur;

---

[1]) Compt. rend. **134**, 103 (1902).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 491 (1904).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 532 (1904).

b. bei für die betreffende Temperatur übersättigten Lösungen im allgemeinen begünstigend, durch die erzielte schnellere Verdampfung des überschüssigen, also ungelösten Schwermetalls; bei für die betreffende Temperatur gesättigten und ungesättigten Lösungen benachteiligend, wegen der mit wachsender Temperatur beschleunigten Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung.
c. nachteilig, wegen der Beschleunigung der Oxydation des Erdalkalisulfids.

Verlängerung der Erhitzungsdauer wirkt:
a. begünstigend, indem durch sie eine vollständigere Auflösung erzielt wird;
b. bei für die betreffende Temperatur übersättigten Lösungen begünstigend, wegen der Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung; bei für die betreffende Temperatur gesättigten oder ungesättigten Lösungen benachteiligend, weil die Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung vergrössernd.
c. nachteilig, infolge der Beschleunigung der Oxydation des Erdalkalisulfids.

Vergrösserung der Gesamtmenge wirkt:
a. begünstigend, indem es die beschriebenen Vorgänge an der Oberfläche reduziert;
b. benachteiligend, indem es die Abkühlungsgeschwindigkeit und somit den Grad der Übersättigung verringert.

Versuche.

Die Versuche wurden je nach der angewandten Temperatur etwas verschieden angestellt, bis zu Temperaturen über 500° abwärts wurde die beschriebene Methode der Erhitzung der Pulver in Tiegeln und im elektrischen Ofen ausgeführt. Bei niedern Temperaturen wurden Bäder von siedendem Wasser, Xylol, Naphtalin und Schwefel verwendet, und die Pulver in zugeschmolzenen Glasgefässen entweder direkt in die Flüssigkeit oder in von dem Dampf der betreffenden Flüssigkeit umspülte Luftbäder eingebracht. Die Glasgefässe waren bei niederer Temperatur die zu den Belichtungsversuchen benutzten Glasfläschchen mit planparallelen Wänden, die aber bei höhern durch Glasröhren ersetzt werden mussten. Im letztern Falle wurde aber zur Beobachtung das Pulver stets in die Fläschchen umgefüllt. Ausserdem wurde aus Zweckmässigkeitsgründen an Stelle des nach dem ersten Abbrennen entstehenden grauen Sulfidgemenges das farbige Verreibungsprodukt des einmal

calcinierten Sulfids als Versuchsmaterial verwendet. In dem Auftreten der Färbung beim Verreiben hatte man unter sonst konstanten Bedingungen ein gutes Mass für die Feinheit und Homogenität der Pulver, die auf dem andern Wege nur schwer zu erreichen waren, wie die häufig auftretende Unregelmässigkeit im Ausfall der Calcinationsprodukte zeigte.

Orientierende Versuche zunächst ergaben, dass man bei der üblichen Abkühlungsmethode ein optimal leuchtendes Präparat erhält, wenn bei einem Zusatz von ca. $^1|_{20000}$ g CuO 1 g $SrCO_3$ in Anwendung kam und nach dem ersten Abbrennen das Präparat etwa 20 Minuten auf 800° erhitzt wurde. Bei Anwendung von mehr Schwermetall kann eine vollständige Lösung nicht mehr erzielt werden.

Dieses Präparat, resp. das aus ihm gewonnene rote Pulver bildete daher das Ausgangsmaterial für eine grosse Anzahl von Versuchen. Es sollen diese Präparate im folgenden kurz als „Normalpräparat", resp. „Normalpräparat verrieben" bezeichnet werden.

Durch die Verwendung von verriebenen roten Pulvern tritt zu den mannigfaltigen auf dieser und der folgenden Seite erwähnten zeitlich neben- und nacheinander verlaufenden Vorgängen noch ein weiterer hinzu, nämlich die Seite 453 beschriebene Umwandlung der farbigen in die weisse Form des Sulfids. Trotz dieser scheinbaren Komplikation sind bei Verwandlung von rotem Pulver als Ausgangsmaterial die Vorgänge und Resultate, wie schon erwähnt, definierter, als wenn das Präparat, das beim Abbrennen resultiert, als Ausgangsmaterial gewählt wird, denn dieses ist nicht nur inhomogen, sondern zeigt von Versuch zu Versuch nicht vollständig übereinstimmende Zusammensetzung, da die Temperatur des Abbrennens nicht genau geregelt werden, anderseits durch Verreibung die mechanische Verteilung nur bis zu einem gewissen Grade bewerkstelligt werden kann.

I. $t = 800°$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben".

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Erhitzungsdauer:	2′	5′	10′	15′	20′	1h	2h	6h
Leuchtstärke:	schwächer als Nr. 3—5		ziemlich gleich, optimal			allmähliche, sehr geringe Abnahme.		

Die Erhitzungsdauer ist innerhalb weiter Grenzen ohne erheblichen Einfluss auf die Leuchtstärke. Die Verwandlung der roten Form in die leuchtende scheint schon nach etwa zehn Minuten vollständig zu sein, bei langem Erhitzen (sechs Stunden) nimmt die Leuchtkraft allmählich, aber nicht sehr merklich, ab, was einem allmählichen Verschwinden des Schwermetalls aus der Lösung zuzuschreiben ist.

II. $t = 900^{\circ}$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben".

Nr.	9	10	11	12	13	14
Erhitzungsdauer:	2′	5′	10′	20′	2h	6h
Leuchtstärke:	Schwächer als Nr. 11		wie Nr. 2.	kaum merkliche Abnahme		ziemlich starke Abnahme.

Bei 900° haben sich die Verhältnisse nicht wesentlich geändert. Nr. 11 leuchtet am stärksten und etwa mit derselben Intensität wie Nr. 2. Die Zunahme der Intensität von Nr. 9 bis Nr. 11 ist sehr gering, die Abnahme der Leuchtkraft bei sechsstündigem Erhitzen sehr erheblich, entsprechend dem stärkern Verschwinden des Schwermetalls.

III. $t = 1000^{\circ}$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben".

Nr.	15	16	17	18	19	20
Erhitzungsdauer:	2′	5′	10′	15′	2h	4h
Leuchtstärke:	allmähliche, ziemlich starke Abnahme erheblich schwächer als Nr. 2.				sehr gering	noch weitere Abnahme

Nur bei kurzer Erhitzung erzielt man leidlich leuchtende Präparate. Die Leuchtkraft wird bei langem Erhitzen aus denselben oben genannten Gründen sehr gering.

IV. $t = 1200^{\circ}$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben".

Nr.	21	22	23	24
Erhitzungsdauer:	2′	5′	15′	2h
Leuchtstärke:	nicht wesentlich verschieden von Nr. 15	wesentlich schwächer als Nr. 16.	(geschmolzen!) Schwache Phosphoreszenz	Phosphoreszenz fast gänzlich verschwunden

Hier genügt eine Erhitzung von zwei Stunden, um die Phosphoreszenz so gut wie ganz zu vernichten. Bei dieser und noch höhern Temperaturen tritt ausserdem ein deutlicher Schmelzprozess ein, der die Trennung von Mantel und Leuchtstein unmöglich macht und die Präparate zur weitern Untersuchung unbrauchbar werden lässt. Folgende Versuchsreihe gibt hierüber Aufschluss. Man sieht, dass die Erscheinung unabhängig vom Tiegelmaterial ist.

IVa. $t = 1200^{\circ}$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben".

Nr.	33	34	35[1]	36[2]	37[3]	38
Erhitzungsdauer:	5′	10′	15′	15′	15′	25′
Leuchtstärke:	ziemlich kräftig grün	starke Abnahme	schwach weisslich grün	desgl.	bläulich weiss.	
Konsistenz des Leuchtkörpers:	Stein		geschmolzen.			

[1]) Tiegel aus Porzellan. [2]) Tiegel aus Magnesia. [3]) Tiegel aus Platin.

(Es wurde versucht, die Erscheinung bei 1100° zu benutzen, um die Sulfide gänzlich von Schwermetall zu befreien, doch erwies sich dieser Weg als ungeeignet, da einmal infolge der eintretenden Diffussion der Sulfidgehalt sehr stark abnahm, anderseits es überhaupt nicht gelang, bei einigermassen grossem Anfangsgehalt an Schmermetall das Sulfid gänzlich weiss zu erhalten. Der letzte Rest des Kupfersulfids hatte sich offenbar in schwer flüchtiges Oxyd verwandelt. Glühte man daher nach Abbrennen mit Schwefel die Präparate von neuem bei 800°, so trat die grüne Phosphoreszenz merklich, wenn auch schwach, wieder auf. Bemerkt sei noch, dass die lange auf hohe Temperatur erhitzten sehr sulfidarmen Leuchtsteine eine deutliche violette Phosphoreszenz zeigten, die ich nach den von mir angestellten Handversuchen dem Strontiumoxyd zuschreiben muss.)

Bei Temperaturen, bei denen das verwandte rote Pulver einen zu hohen Gehalt an Schwermetall besass, also bei solchen unterhalb 800° lagen die Verhältnisse wesentlich anders. Versuche wurden bei 700 und 550° angestellt.

V. $t = 700°$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben".

Nr.	25	26	27	28	29
Erhitzungsdauer:	2′	10′	$1^1/_2$ h	2h	3h
Leuchtstärke:	schwächer als Nr. 26	schwächer als Nr. 27	optimal, und wenig schwächer als Nr. 3	Abnahme	weitere Abnahme
				starke Graufärbung.	

Die allmähliche Zunahme der Leuchtkraft ist dadurch zu erklären, dass die Umwandlung von rotem Pulver in leuchtendes bei dieser niedrigen Temperatur wesentlich langsamer erfolgt als bei 800°. Die Abnahme ist in diesem Fall nicht durch Verschwinden des Schwermetalls bedingt wie bei den höhern Temperaturen, sondern durch Abscheidung von Schwermetall und damit verbundener Absorption des Phosphoreszenzlichtes: Mit andern Worten, das rote Pulver wandelt sich zunächst in die instabile übersättigte weisse Form um und scheidet dann erst das überschüssige Schwermetall ab. Indes scheint die Ausscheidung bereits zu beginnen, ehe die Umwandlung vollständig ist, denn selbst das optimal leuchtende Präparat Nr. 27 leuchtet merklich schwächer als das bei 800 erhaltene Nr. 3.

VI. $t = 550°$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben" [1]).

Nr.	30	31	32
Erhitzungsdauer:	5′	10′	2h
Leuchtstärke:	Zunahme		beginnende Abnahme, leuchtet bedeutend schlechter als Nr. 27 (opt. f. 700°).

[1]) Es wurden bei dieser Temperatur nicht mehr Versuche angestellt, da die

Beide Vorgänge, die Umwandlung der roten Form in die leuchtende, sowie die Ausscheidung des überschüssigen Schwermetalls treten bei 550° noch deutlicher in Widerstreit, da beide hier noch langsamer verlaufen.

Über die Versuche bei 450 und 200° ist bereits Seite 452—454 das Erforderliche mitgeteilt worden. Hier ist die Geschwindigkeit der Umwandlung von roter in die weisse Form und die Ausscheidung des überschüssigen Schwermetalls bereits so gering geworden, dass man die graue Färbung mithin die Verringerung der Leuchtkraft nicht bemerken kann. Auch nach wochenlangem Erhitzen schien die Leuchtkraft noch zuzunehmen, d. h. das Präparat befand sich im Stadium der Umwandlung von der farbigen in die weisse Form.

Auf Grund der im Vorausgegangenen mitgeteilten Versuche, die zu den auf Seite 452—456 besprochenen Überlegungen führten, liess sich der zeitliche Verlauf des Verhaltens eines verriebenen Präparates bei einer über sehr lange Zeit ausgedehnten Erhitzung voraussagen: Es war zu erwarten, dass nach der stattgehabten Verwandlung der verriebenen Form in die leuchtende, die sich durch eine Zunahme der Leuchtkraft kenntlich machen würde, wiederum eine mit Graufärbung verbundene Abnahme eintreten musste, entsprechend einer Abscheidung des überschüssigen Schwermetalls (vorausgesetzt, dass die Temperatur der Erhitzung unterhalb 800° läge). Darauf wäre wiederum eine Zunahme der Leuchtkraft entsprechend der allmählichen Verdampfung des abgeschiedenen Schwermetalls und endlich infolge allgemeiner Zerstörung des Leuchtkörpers wiederum eine Abnahme der Leuchtkraft anzunehmen gewesen. Die im vorhergehenden beschriebenen Versuche bestätigen diese Vermutungen nicht allgemein, weshalb ein derartiger „Dauerversuch" bei 700° angestellt wurde. Es wurde hierbei von einem für 800° etwas übersättigten Präparate ausgegangen, um eine etwa sonst eintretende Verzögerung der Abscheidung des überschüssigen Metalls unmöglich zu machen.

IX. $t = 700°$. **Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben".**
CuO-Gehalt = $^1/_{15000}$ g auf 1 g $SrCO_3$.

Nr.	54	55	56	57	58	59	60
Erhitzungsdauer:	10'	30'	$1^1/_2{}^h$	$2^1/_2{}^h$	3^h	4^h	16^h
Leuchtstärke:	kräftig	stärker als Nr. 54	schwächer als Nr. 55	weitere Abnahme		stärker als Nr. 58	ca. wie Nr. 59
Körperfarbe:	schwache Graufärbung		Graufärbung stärker als Nr. 54 u. 55.	Verstärkung der Graufärbung		keine wesentliche Änderung gegen Nr. 58.	

Trennung des Mantels vom Leuchtstein nur unvollkommen bewerkstelligt werden konnte, was für eine genaue Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes nachteilig war.

Wie aus der vorstehenden Tabelle und der Kurve (Fig. 3) hervorgeht, sind eine zweimalige Zunahme des Leuchtvermögens, entsprechend den beiden aufsteigenden Ästen der Kurve, und eine zwischen diesen Vorgängen stattfindende Abnahme, entsprechend dem mittlern absteigenden Ast der Kurve, zu beobachten. Um den letzten absteigenden Ast, resp. die Zerstörung des Leuchtsteins nachzuweisen, wäre bei der Temperatur von 700° eine über viele Tage ausgedehnte Erhitzung nötig gewesen. Dieser Teil der Kurve ist also nur in Analogie mit den bei höherer Temperatur angestellten Versuchen gefunden worden und daher punktiert in die Figur eingetragen.

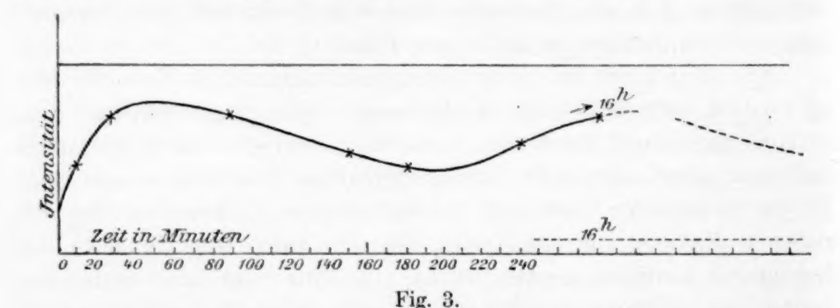


Fig. 3.

Sie gibt somit das vollständige Bild des zeitlichen Verhaltens eines für die betreffende Temperatur übersättigten Leuchtkörpers.

Die Abscheidung des Schwermetalls aus übersättigter Lösung. (Keimwirkung.)

Um den Einfluss der Erhitzungsdauer und Temperatur auf dieses zweite Stadium, d. i. die Abscheidung des Schwermetalls aus der übersättigten Lösung, für sich verfolgen zu können, ging ich in den folgenden Versuchen nicht vom Normalpräparat verrieben, sondern vom leuchtenden Normalpräparat aus.

Versuche bei 200 und 450° ergaben wechselnde Resultate. In einem Fall war schon nach wenigen Tagen bei 200° Abnahme des Phosphoreszenzvermögens und merkliche Graufärbung zu erzielen. In einem andern konnte auch wochenlanges Erhitzen auf 450° keine Änderung herbeiführen. Wurden schon etwas grauer gefärbte, also schon bei 800° etwas übersättigte Präparate verwendet, so zeigte sich allerdings eine mit Zunahme der Graufärbung verbundene sehr starke Abnahme des Phosphoreszenzvermögens. Da hier die Wirkung von Keimen diese Erscheinung verursacht haben konnte, so wurde unternommen, künstlich solche einem anscheinend keimfreien, also ganz weissen

leuchtenden Präpraat zuzufügen, indem das graue Pulver von dem eben erwähnten ca. vier Wochen auf 450° erhitzten Präparat, das wie angegegeben, seine Leuchtkraft fast gänzlich verloren hatte, unter die körnige Masse des weissen Präparats gemengt wurde. Die nach einer Erhitzung von vierzehn Tagen auf 450° beobachtete Wirkung war nur gering, doch muss betont werden, dass die Verhältnisse für das Auftreten einer Keimwirkung, wenn die schwarzen Sulfidteilchen in die leuchtende Masse gleichmässig verteilt eingebettet sind, viel günstiger liegen, wie bei diesem Versuch der künstlichen Erzeugung einer solchen.

Abkühlungsgeschwindigkeit und Schmelzmittel.

Bei Verwendung der Porzellantiegel konnte, auch wenn der Tiegel nach der Entnahme aus dem Ofen auf eine Metallplatte gestellt wurde, keine wesentliche Beschleunigung der Abkühlung erreicht werden. Nach vielen Tastversuchen verwandte ich hierzu einen Nickeltiegel, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass dieses Metall keine merklichen phosphorophoren Eigenschaften besässe. Der Tiegel war zylinderisch geformt und konnte mit einer mit starken Kupferbacken versehenen Zange, die ihn vollständig umfasste, dem Ofen entnommen und in kaltem Wasser abgekühlt werden. Diese Anordnung wurde getroffen, um bei der Abkühlung im Wasser das Auftreten des Leidenfrostschen Phänomens zu vermeiden. Die hierdurch erzeugte Vergrösserung der Abkühlungsgeschwindigkeit war wesentlich, obgleich erwähnt werden muss, dass infolge des sich Ablösens des Leuchtsteins von den Tiegelwänden und des ausserordentlich schlechten Wärmeleitvermögens der Masse selbst, die Verhältnisse hier weit ungünstiger liegen, als etwa beim Abschrecken von Metallschmelzen.

VII. $t = 800°$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben“.
(a) Erhitzungsdauer = 15'.

Nr.	39	40	41
Geschwindigkeit der Abkühlung:	normal	schnell	langsam [1]
Leuchtstärke:	gut	geringe Zunahme	sehr geringe Abnahme
Körperfarbe:	weiss	weiss	weiss

VII. $t = 800°$. Versuchsmaterial = CuO-Gehalt Erhitzungsdauer = 15'.
(b) $^1/_{10000}$ g auf 1 g $SrCO_3$.

Nr.	42	43	44
Geschwindigkeit der Abkühlung:	normal	schnell	langsam
Leuchtstärke:	merklich geringer als Nr. 43	gesättigt grün, stärker als „Normalpräparat leuchtend“	keine Abnahme gegen Nr. 42
Körperfarbe:	beginnende Graufärbung	weissgrün	grau.

[1]) Der Tiegel bleibt im Ofen, die Heizung wird sistiert.

VII. $t = 800^0$. Versuchsmaterial = $^2/_{10000}$ g CuO auf 1 g $SrCO_3$.
(c) Erhitzungsdauer = 15'.

Nr.	45	46	47
Geschwindigkeit der Abkühlung:	normal	schnell	langsam
Leuchtstärke:	sehr viel schwächer als Nr. 46	kräftig, aber schwächer als Nr. 43	ungefähr wie Nr. 45
Körperfarbe:	starke Graufärbung	weissgrün	starke Graufärbung

Die Versuche wurden nur bei 800° angestellt und lassen sich im folgenden zusammenfassen: Enthielten die Präparate einen Schwermetallgehalt, der unter der Sättigungsgrenze oder in ihrer unmittelbaren Nähe lag, so zeigte sich kein bemerkenswerter Einfluss; bei schwach übersättigten Präparaten dagegen trat der Unterschied deutlich in dem Sinne hervor, dass die schnell abgekühlten eine wesentlich geringere oder keine graue Färbung und stärkeres Leuchtvermögen gegenüber den normal abgekühlten zeigten. Es war sogar möglich, bei richtiger Abpassung der Schwermetallkonzentration durch schnelles Abkühlen Leuchtsteine zu erhalten, die wesentlich kräftigeres Phosphoreszenzvermögen zeigten, als die unter den günstigsten Bedingungen dargestellten normal abgekühlten, was offenbar dem grössern Gehalt an gelöstem Schwermetall zugeschrieben werden muss (Nr. 43). Das zugesetzte Schwermetall betrug ja doch das Doppelte der gewöhnlich angewandten Menge.

Einfluss des Schmelzmittels im besondern.

VIII. $t = 800^0$. Versuchsmaterial = „Normalpräparat verrieben".
(a) Erhitzungsdauer = 15'.

Nr.	48 (mit Schmelzmittel)		49 (ohne Schmelzmittel)	
Geschwindigkeit der Abkühlung:	schnell	langsam	a. schnell	b. langsam
Leuchtstärke:	ohne merkliche Verschiedenheit		a. leuchtet etwas besser als b.	
Körperfarbe:			fast weiss	beginnende Graufärbung.

VIII. $t = 800^0$. Versuchsmaterial = $^2/_{10000}$ g CuO auf 1 g $SrCO_3$.
(b) Erhitzungsdauer = 15'.

Nr.	50 (mit Schmelzmittel)		51 (ohne Schmelzmittel)	
Geschwindigkeit der Abkühlung:	schnell	langsam	schnell	langsam
Leuchtstärke und Körperfarbe:	Unterschied in Leuchtkraft und Körperfarbe wie bei VIIc. Relative Stärke des Leuchtens grösser als bei Nr. 51		Die Unterschiede in Leuchtkraft und Farbe sind wesentlich grösser als bei Nr. 50. Leuchtkraft im Vergleiche zu Nr. 50 schwächer.	

VIII. $t = 800^0$. Versuchsmaterial = $^4/_{10000}$ CuO-Gehalt auf 1 g $SrCO_3$.
(c) Erhitzungsdauer: = 15′.

Nr.	52 (mit Schmelzmittel)		53 (ohne Schmelzmittel)	
Geschwindigkeit der Abkühlung:	schnell	langsam	a. schnell	b. langsam
Leuchtstärke:	die Leuchtkraft ist nicht wesentlich verschieden, ihrem absoluten Betrage nach gering.		kein wesentlicher Unterschied zu Nr. 52. Leuchtstärke von a. etwas stärker als von b.	
Körperfarbe:	Abscheidung des Schwermetalls sehr stark.		Starke Abscheidung.	

Die relativen Unterschiede treten zwischen schnell und langsam abgekühlten Präparaten bei gleicher Schwermetallkonzentration deutlicher auf, wenn das Schmelzmittel fehlt. Bei sehr hoher Konzentration des Schwermetalls aber wird die Wirkung der Abkühlungsgeschwindigkeit durch die Absorptionswirkung des sowieso reichlich abgeschiedenen Schwermetalls verdeckt.

Charakteristisch für die Wirkung des Schmelzmittels auf die Ausscheidungsgeschwindigkeit des Schwermetalls sind die hierüber bei niedern Temperaturen (200 und 450°) angestellten Versuche.

Verwendete man nämlich schmelzmittelfreie leuchtende Präparate, so ging die Abnahme des Phosphoreszenzvermögens, mithin die Abscheidung des überschüssigen Schwermetalls schnell und vollständig von statten, und es trat sogar auf diese Weise die bemerkenswerte Erscheinung ein, dass schmelzmittelhaltiges rotes Pulver bestimmten Schwermetallgehalts, das mit einem schmelzmittelfreien leuchtenden Präparat gleichen Gehaltes auf 450° erhitzt wurde, nach Ablauf einer bestimmten Zeit ein bei weitem kräftigeres Leuchtvermögen zeigte als das ursprünglich viel kräftiger leuchtende weisse Präparat (siehe hierzu Fig. 4).

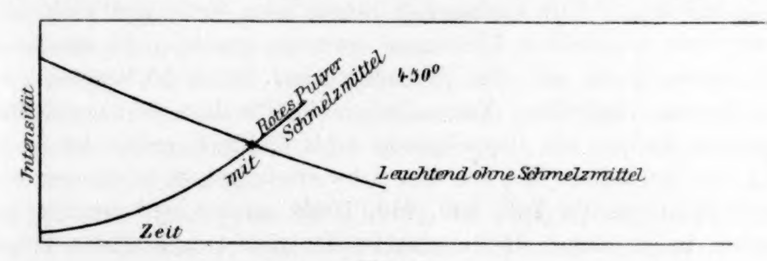


Fig. 4.

Einfluss von Temperatur und Erhitzungsdauer bei wechselndem Schwermetallgehalt.

Nachdem bei konstantem Schwermetallgehalt der Einfluss der in Betracht kommenden Faktoren beim Erhitzen von verriebenem, resp.

leuchtendem Sulfid konstanten Schwermetallgehalts klargelegt war, konnte ich bei den folgenden Versuchen, bei denen der Schwermetallgehalt systematisch variiert wurde, mich auf Versuche bei zwei Erhitzungsdauern beschränken.

Zu diesem Zweck wurde eine grosse Anzahl von Leuchtsteinen hergestellt, bei denen wiederum das rote Verreibungsprodukt das Ausgangsmaterial bildete, das immer auf folgende Weise gewonnen war: 10 g Strontiumcarbonat wurden mit der nötigen Menge Schwefel[1]) fein verrieben und nach Zusatz der nötigen Menge Schwermetall in einem verschlossenen Porzellantiegel von immer gleicher Grösse 20 Minuten über der freien Flamme eines grossen Teclubrenners abgebrannt. Nach dem Erkalten wurde die Masse fein verrieben und im Strontiumcarbonatmantel 20 Minuten bei 800° in verschlossenem unglasierten Porzellantiegel calciniert. Darnach wurde der Tiegel dem Ofen entnommen, auf einer Metallplatte abgekühlt und der Leuchtstein fein verrieben. Zu jedem Einzelversuch wurde immer 1 g des roten Pulvers verwandt. Der Schmelzmittelzusatz betrug wieder 0·01 g, die Calcination geschah in kleinen, immer gleich grossen verschlossenen Porzellantiegeln im Carbonatmantel. Sofort nach dem Abkühlen wurde der Leuchtstein vom Mantel getrennt, in kleinere Stücke zerschlagen und so in Glasröhrchen gefüllt, die, nachdem die enthaltene Luft durch Wasserstoff ersetzt war, zugeschmolzen wurden. In diesen Gefässen wurde dann die Belichtung und Vergleichung vorgenommen, und zwar unter Verwendung eines Monochromatfilters[2]), um gegen die bei geringem Schwermetallzusatz störende blaue Eisenphosphoreszenz geschützt zu sein. Der angewandte Schwermetallzusatz variierte bei diesen Versuchen zwischen $^1/_{80000}$ und $^2/_{10000}$. Der Sulfidgehalt betrug etwa 20 % und wich, wie durch viele angestellten Titrationen erwiesen wurde, nicht wesentlich von diesem Werte ab. Die Erhitzungsdauer betrug 10 Minuten oder $1^1/_2$ Stunden. Beigefügte Kurven geben die Resultate der angestellten Versuche wieder. Die Doppelkurven 1 bis 4, Fig. 5, geben die Änderung der Leuchtintensität mit dem Schwermetallgehalt bei kurzer und langer Erhitzung für 700, 800, 900, 1000° wieder und wurden gewonnen, indem einmal die Intensitäten der gleichlang erhitzten Präparate wechselnder Schwermetallkonzentration untereinander, anderseits die Präparate gleichen Schwermetallsgehalts und verschiedener Erhitzungsdauer verglichen wurden. Untereinander sind die Kurvenpaare nicht vergleichbar. Bei den Kurvenscharen Fig. 5a, mit den gleichen

[1]) etwas mehr als 3·25 g. [2]) Siehe S. 449.

Abszissen und Ordinaten, bestimmt sich wiederum die Form der Kurven durch Vergleich der unter konstanten Temperaturbedingungen gewonnenen Präparate wechselnden Schwermetallgehalts, die relative Lage der Kurven zueinander durch Vergleich der Präparate konstanten Schwermetallgehalts und konstanter Erhitzungsdauer, aber wechselnder Darstellungstemperatur.

Im einzelnen ist zu den Kurven folgendes zu sagen:

Die Kurve für 700° (kurze Erhitzung) hat angenähert die gleiche Gestalt wie die entsprechende für 800°. Sie zeigt die noch unvollständige Umwandlung des Verreibungsproduktes in das leuchtende; der Abfall nach links erklärt sich aus dem geringen Schwermetallgehalt, der nach rechts aus der schwachen, aber merklichen, schon bei der ersten Calcination erfolgten Abscheidung des Metalls. Die Kurve für lange Erhitzung liegt zunächst über, dann unter der andern, entsprechend einer zunächst vollständigen Umwandlung des Verreibungsprodukts in das leuchtende, in den Teilen geringerer und entsprechend einer diese Erscheinung aber gänzlich verdeckenden Auslösung der Übersättigung und damit verbundenen Abscheidung von Schwermetall in den höhern Konzentrationen.

800°, kurze Erhitzung: Die Kurve zeigt die vollständige Umwandlung des Verreibungsprodukts in das leuchtende. Ihr Maximum zeigt die Sättigungsgrenze für 800°. Für den Abfall nach links und rechts gilt die für die Kurve bei 700° angegebene Erklärung. 800°, lange Erhitzung: Die Kurve zeigt bereits die Wirkung des verdampfenden Schwermetalls, die sich im Gebiet geringer Konzentrationen ungünstig, im Gebiet hoher Konzentration günstig bemerkbar macht und eine scheinbare Verschiebung des Optimums nach rechts, d. h. nach Gebieten höherer Konzentrationen zur Folge hat.

Die 900°-Kurve für kurze Erhitzung zeigt ein nur noch äusserst schwaches, die für lange Erhitzung überhaupt kein Maximum mehr in den mittlern Konzentrationen. Im übrigen gelten für ihre relative Lage dieselben Gesichtspunkte.

Bei 1000° macht sich die Wirkung der Verdampfung des Schwermetalls immer stärker, auch bei kurzer Erhitzung bemerkbar. Die Kurve für lange Erhitzung liegt vollständig unter der für kurze.

Interessant sind die durch diese Anordnung der Kurven auftretenden Schnittpunkte. Es ergibt sich aus ihnen die Möglichkeit, bei bestimmter Schwermetallkonzentration aber verschiedener Erhitzungsdauer gleiche Intensitäten des Leuchtvermögens zu erzielen, ein Ergebnis, das bei oberflächlicher Untersuchung leicht zu dem Schlusse führen könnte,

als sei bei 700 bis 900° überhaupt die Leuchtkraft unabhängig von der Erhitzungsdauer, wovon gerade das Gegenteil nachgewiesen werden konnte.

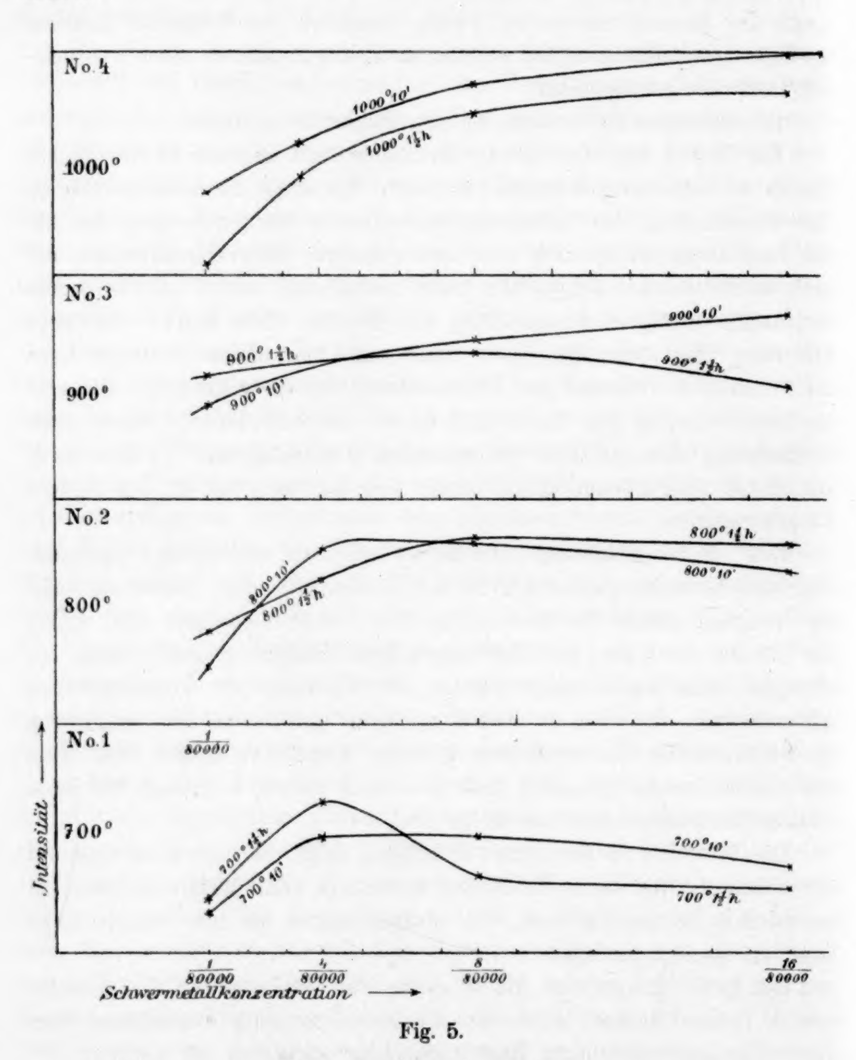


Fig. 5.

Zu Fig. 5a sei endlich folgendes bemerkt:

Für **kurze Erhitzung** liegt die 700°-Kurve am tiefsten entsprechend der unvollständigen Umwandlung. Die 800°-Kurve am höchsten, mit Ausnahme der Punkte höchster Konzentration, wo die primäre Abscheidung eine Rolle spielt. Die Punkte für 900 und 1000° liegen zwischen

beiden, so, dass wiederum die 900°-Kurve über der 1000°-Kurve zu liegen kommt bis auf die Stellen höchster Konzentration, wo die 1000°-Kurve infolge ihres einsinnigen Ansteigens die übrigen überschneidet.

Für lange Erhitzung zeigt die 800°-Kurve fast in ihrem ganzen Verlauf die höchste Lage, nur in einigen Punkten geringer Konzentrationen wird sie von der 700°-Kurve überschnitten, ein Beweis für die schon hier eintretende, allerdings sehr schwache Verdampfung des Metalls. Hierdurch ist im besondern die auffallend tiefe Lage der 1000°-Kurve hervorgerufen. Die Punkte der 700°-Kurve steigen zunächst steil an und zeigen dann den charakteristischen tiefen Abfall infolge der Auslösung der Übersättigung, die hier nicht durch merkliche Verdampfung kompensiert wird.

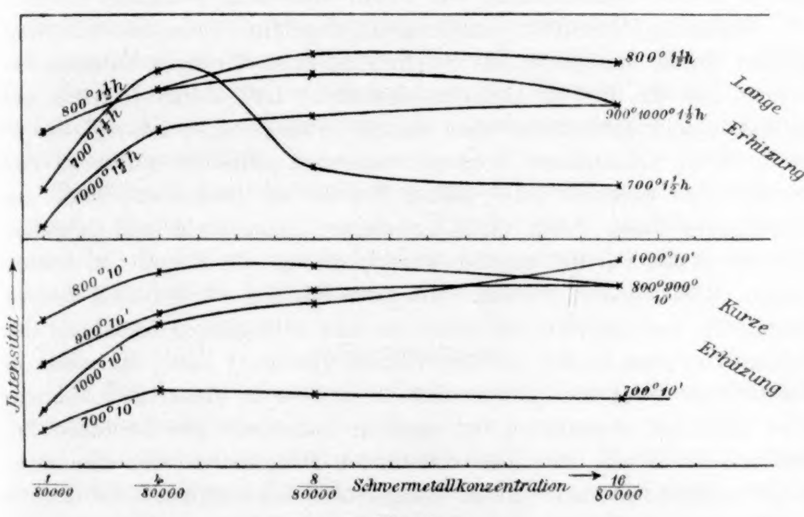


Fig. 5a.

Innerhalb des angegebenen Temperatur- und Zeitintervalls lassen sich also die beobachteten Änderungen der Leuchtkraft durch folgende Vorgänge hinreichend erklären.

1. Verwandlung des Verreibungsproduktes in die leuchtende Form.
2. Auslösung der Übersättigung.
3. Verschwinden des Schwermetalls,
   a) des gelösten,
   b) des abgeschiedenen.
4. Verschwinden des Erdalkalisulfids.

Belichtungsversuche.

Wie im Eingang dargelegt worden ist, kann die Lösung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und chemischer Änderung auch auf einem direkten Wege versucht werden. Im folgenden soll über die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche berichtet werden: Da von vornherein keine Anhaltspunkte zu ihrer Entscheidung im Sinne einer vorhandenen Umkehrbarkeit oder Nichtumkehrbarkeit des vermuteten photochemischen Prozesses vorlagen, so mussten die Versuche so allgemein als möglich angestellt werden. Als Versuchsmaterial dienten auch hier wieder die leuchtenden Erdalkalisulfide, und unter diesen wurde das Calciumsulfid mit Kupfer oder Wismutzusatz gewählt, weil es das einzige phosphoreszierende Erdalkalisulfid darstellt, das man ohne erhebliche Einbusse des Leuchtvermögens in Pulverform erhalten kann, was hierzu notwendig erschien.

Beidendig röhrenförmig ausgezogene, ungefähr 10 ccm fassende Glasgefässe wurden mit je 1 g der leuchtenden pulverförmigen Substanz beschickt und die in den Gefässen enthaltene Luft durch folgende gut gereinigte und getrocknete Gase ersetzt: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff. Hierbei wurde so verfahren, dass während einer halben Stunde ein langsamer Strom des betreffenden Gases durch die Röhre unter Umschütteln und gelindem Erwärmen des Pulvers geleitet wurde, worauf die Röhren an beiden Enden zugeschmolzen wurden. Mit jeder Füllung wurden zwei Röhren hergestellt, und nachdem ich mich von der anfänglichen Gleichheit des Leuchtvermögens in den gleichen Röhren überzeugt hatte, die einen in vollständiger Dunkelheit aufbewahrt, die andern an einem dem Sonnenlicht möglichst exponierten Ort tagsüber belichtet. Die Röhrchen befanden sich hierbei in einem rotierenden Holzrahmen, der eine möglichst vollständige und durch fortgesetztes Umschütteln der Pulver gleichmässige Belichtung ermöglichte. Die Versuche wurde zwei Jahre während der günstigen Jahreszeit das eine Mal von Mai bis September, das andere von Mai bis Juli ausgeführt und nur zu der vergleichenden Untersuchung der im Dunkeln aufbewahrten und belichteten Präparate unterbrochen. Hierbei aber zeigte sich bis zuletzt weder eine Veränderung der belichteten gegen die unbelichteten, noch eine solche dieser oder jener untereinander, hinsichtlich ihres Leuchtvermögens. Ähnliche mit Strontiumsulfid in körniger Form angestellte Versuche missglückten wegen der durch das Schütteln auftretenden Druckwirkung. Wurde aber das Sulfid, ohne geschüttelt zu werden, in geeigneten Glasgefässen dem Sonnenlicht lange Zeit exponiert, so zeigte es keinerlei Änderung

seiner Leuchtkraft. Ein Calciumsulfidpräparat wurde ferner in Pulverform in einer mit Elektroden und einer Kapillarröhre versehenen Vakuumröhre eingeschlossen, die Röhre bis zur Entwicklung kräftiger Kathodenstrahlen beim Durchgang des Induktionsstroms, unter deren Wirkung das Pulver kräftig lumineszierte, evakuiert und ungefähr ein Jahr lang der Einwirkung des Tageslichts überlassen. Das Vakuum zeigt nach dieser Zeit keine merkliche Verschlechterung, auch konnte keine Änderung des Spektrums der lumineszierenden Gase in der Kapillarröhre beobachtet werden. Auch unter Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol wurden die Leuchtpulver in der beschriebenen Weise belichtet. Auch hier konnte keine Änderung konstatiert werden. Das mit Schwefelkohlenstoff beschickte Röhrchen zeigte allerdings zunächst infolge der absorbierenden Wirkung des sich bildenden braunen photochemischen Zersetzungsproduktes der Flüssigkeit eine ziemlich verminderte Leuchtkraft, die sich jedoch bei Trennung des Leuchtpulvers von dem Zersetzungsprodukt als eben nur durch jene Absorption verursacht erwies. Ein ohne das Leuchtpulver nur mit Schwefelkohlenstoff beschicktes und belichtetes Röhrchen zeigte jene photochemische Zersetzung in nicht merklich anderer Weise.

Trotz der im vorstehenden[1]) dargestellten Instabilität der phosphoreszierenden Sulfide ist also hier das Eintreten einer merklichen photochemischen Dauerveränderung bei Zimmertemperatur innerhalb der Versuchsdauer nicht zu konstatieren.

Schlussfolgerung.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchung lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Theorie, wonach zu einem merklichen Nachleuchten phosphoreszierender Erdalkalisulfide die Anwesenheit kleiner Mengen gewisser Schwermetalle in gelöster Form erforderlich ist, wurde durch meine Versuche bestätigt, denn es gelang, durch weitgehende Reinigung ein fast nicht leuchtendes Strontiumpräparat von normalem Sulfidgehalt zu gewinnen und die noch übrig bleibende schwach blaue Phosphoreszenz als eine Wirkung des Eisens zu erkennen. Auch Platin scheint nach meinen Versuchen in sehr geringer Konzentration phosphorophore Wirkung zu haben.

2. Auch nach meinen Versuchen nimmt die Stärke des Leuchtens mit wachsendem Schwermetallgehalt fortgesetzt zu, solange das Metall vollkommen homogen gelöst ist; denn es gelang, den Gehalt unter ge-

[1]) Siehe S. 25.

wissen Bedingungen über die „Optimaldosis" zu steigern und hiermit die Leuchtkraft zu erhöhen.

3. Die Löslichkeit des Schwermetalls nimmt mit steigender Temperatur zu und ist offenbar bei Zimmertemperatur äusserst gering: sämtliche leuchtende Präparate stellen daher bei Zimmertemperatur weitgehend übersättigte Lösungen dar.

4. Es ist mir bis zu einem gewissen Grade gelungen, die Wirksamkeit der mannigfaltigen bei der Herstellung phosphoreszierender Erdalkalisulfide massgebenden Faktoren im einzelnen zu erklären und die verschiedenen gleichzeitig verlaufenden Vorgänge zu trennen. Unter Berücksichtigung der sich hieraus ergebenden Vorschriften zur Erlangung optimal leuchtender Sulfide war es mir möglich, Präparate herzustellen, die die auf gewöhnlichem Wege gewonnenen an Leuchtkraft übertrafen.

5. Phosphoreszierende Erdalkalisulfide gehen beim Verreiben in gefärbte nicht leuchtende Pulver über, deren Farbe für das Erdalkalisulfid charakteristisch ist, nicht aber von dem Schwermetall, mithin auch nicht von der Phosphoreszenzfarbe abhängt. Der Übergang der weissen in die farbige, resp. der leuchtenden in die nichtleuchtende Form erfolgt unter Abnahme des Volumens und Aufnahme von Arbeit: die farbigen Pulver stellen daher verglichen mit den leuchtenden Präparaten instabile Produkte dar. Es gelang, die beiderseitige Umwandlung bei ein und derselben Temperatur auszuführen.

6. Auch bei über sehr lange Zeit ausgedehnter intermittierender Belichtung kann selbst bei Gegenwart mannigfaltiger Akzeptoren keine chemische Änderung im Sinne einer Abnahme des Leuchtvermögens bei den leuchtenden Sulfiden konstatiert werden.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ostwald für mannigfache Anregung und das an dieser Arbeit genommene Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen. Ganz besonders aber drängt es mich, Herrn Prof. Dr. Luther, dem ich die Anregung zur Inangriffnahme dieser Arbeit verdanke, für den mir jederzeit in so reichem Masse erteilten Rat und die tatkräftige Unterstützung herzlichst zu danken. Auch möchte ich nicht versäumen, Herrn Dr. H. Freundlich für sein an dem Fortgang meiner Arbeit bewiesenes Interesse ein Wort des Dankes zu sagen.

Leipzig, Physik.-chemisches Institut der Universität Leipzig,
November 1904.

Über Einwirkung anorganischer Substanzen auf die Drehung von Lävulose und Glukose.

Von

E. Rimbach und **O. Weber**.

Der Einfluss anorganischer Stoffe auf das Drehvermögen von Zuckerarten und verwandten Verbindungen ist bis jetzt in grösserm Umfange hauptsächlich beim Rohrzucker und den Körpern der Mannitgruppe untersucht worden. Bei ersterm meist in Rücksicht auf seine polarimetrische Bestimmung, bei letztern wegen der auffällig hohen, wohl auf Bildung komplexer Verbindungen beruhenden Drehungsänderungen, die sich hier nach Zusatz von Borax, Wolframaten, Arseniaten und ähnlichen Salzen einzustellen pflegen. Für Glukose sind solche Feststellungen nur in geringerm Masse erfolgt, noch dürftiger ist das vorhandene Material für Lävulose. Im folgenden finden sich nun eine Reihe dahingehender Drehungsbeobachtungen an wässerigen Lösungen dieser letzten beiden Zuckerarten, welche als anorganische Zusatzstoffe Körper aus den verschiedensten Gruppen des periodischen Systems enthielten. Subsidiär wurden an einem Teil dieser Lösungen noch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt, um gegebenenfalls auf diesem Wege eine Bildung von Molekularkomplexen oder andern chemischen Verbindungen innerhalb der Flüssigkeiten nachweisen zu können.

Versuchsanordnung.

Die Herstellung der Lösungen geschah durch sukzessives Einwägen der festen Komponenten in bestimmtem, molekularem Verhältnis in ein Masskölbchen; durch Erhitzen der reinen Zuckerlösung wurde zuerst der Einfluss der Birotation ausgeschaltet, nach dem Erkalten folgte der Zusatz der festen inaktiven Substanz und die Fertigstellung der Probeflüssigkeit bei genau 20°. Die Ablenkungswinkel sind bestimmt mit Hilfe von gereinigtem Natriumlicht an einem mit dreiteiligem Gesichtsfeld und einem in $^1/_{100}$ Grade geteilten Kreise versehenen Lippichschen Halbschattenapparat. Als Mittel von je zehn Ablesungen sind sie, da zugleich durch eine Wasserbadröhre die Beobachtungstemperatur von 20°

auf ± 0·1° konstant gehalten wurde, auf ± 0·01° sicher, und die wahrscheinlichen Fehler der mitgeteilten spezifischen Drehungen fallen danach, bei den angewendeten Konzentrationen, noch in die zweite Dezimale. — Die Leitfähigkeiten wurden in üblicher Weise nach dem Wechselstromverfahren von Kohlrausch gemessen. Die angegebenen Zahlen für $\varkappa$ bedeuten spezifische Leitfähigkeiten in reziproken Ohms, nach Abzug der den Wert $2 \cdot 10^{-6}$ niemals übersteigenden Leitfähigkeit des Lösungsmessers.

Die verwendeten Zuckerproben, von Kahlbaum bezogen, wurden stets wasserfrei abgewogen und lieferten für sich folgende Drehungen:

	Glukose	Lävulose I	Lävulose II
g in 100 ccm in $^1/_{25}$ Mol	7·20	7·20	7·20
$[\alpha]_D^{20^\circ}$ für 2 dm	7·60°	13·24°	13·22°
$[\alpha]_D^{20^\circ}$	+ 52·79	— 91·97	— 91·78

Bei seinen sehr genauen Messungen fand Tollens[1]) für Glukose in 10%iger Lösung $[\alpha]_D^{20^\circ} = 52·74$. Die Drehungswerte der Lävulose liegen nach der von Landolt[2]) gegebenen Zusammenstellung der zuverlässigsten Untersuchungen bei 10%iger Lösung für $[\alpha]_D^{20^\circ}$ zwischen 90·2—93·0. Die verwendeten Präparate können demnach als rein angesehen werden. Ein Drehungsrückgang der wässerigen Lävuloselösung beim Erhitzen über 40°, wie ihn Jungfleisch und Grimbert[3]) angeben, konnte von uns, in Übereinstimmung mit Ost[4]) nicht beobachtet werden.

Als spezifische Leitfähigkeiten der beiden Präparate ergaben sich für eine Lösung von je 7·20 g Zucker in 100 ccm für:

	Glukose	Lävulose
$\varkappa$ =	0·0000535	0·0000192

Dieser Befund stimmt zu den Beobachtungen von Lindet[5]), der gleichfalls eine wässerige Glukoselösung um ein Mehrfaches stärker leitend fand als die entsprechende Lävuloselösung.

Es mögen zunächst die durch

Chloride der Metalle der alkalischen Erden

hervorgerufenen Drehungsänderungen mitgeteilt werden. Der Gehalt der untersuchten Lösungen an Zucker betrug fast immer bis auf wenige

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2237 (1884).

[2]) Optisches Drehungsvermögen (2. Aufl.) S. 524.

[3]) Compt. rend. **108**, 144.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1643 (1891).

[5]) Compt. rend. **138**, 508.

Milligramme, die bei der Berechnung natürlich berücksichtigt wurden, 7·20 g = 1/25 Mol in 100 ccm. Die Chloride des Magnesiums und Calciums, deren Hygroskopizität ein genaues Abwägen des reinen Salzes nicht gestattet, wurden in Form einer Lösung analytisch genau ermittelten Gehaltes hinzugefügt.

Lävulose ($c = 7{\cdot}20 = 1/25$ Mol).

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$.

g Salz in 100 ccm	—	3·81	7·62	11·43	15·24
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·78	93·02	95·31	96·65	98·49

Calciumchlorid, $CaCl_2$.

g Salz in 100 ccm	—	4·44	8·87	13·31	17·74
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·78	96·21	101·70	106·13	111·30

Strontiumchlorid, $SrCl_2 + 6H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	5·32	10·64	15·96	21·28	31·92	42·56	53·20
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·5	1 : 1	1 : 1·5	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	94·46	97·08	99·01	102·2	106·6	110·6	114·5

Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	4·88	9·76	14·64	19·52	29·28	39·04
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·5	1 : 1	1·1·5	1 : 2	1 : 3	1 : 4
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	94·43	97·25	99·41	102·18	106·56	110·47

Glukose ($c = 7{\cdot}20$ g $= 1/25$ Mol).

Strontiumchlorid, $SrCl_2 + 6H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	5·32	10·64	15·96
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·5	1 : 1	1 : 1·5
$[\alpha]_D^{20^0}$	+ 52·79	53·72	53·63	53·87

Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	4·88	9·76
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·5	1 : 1
$[\alpha]_D^{20^0}$	+ 52·79	52·62	52·92

Über die Drehungsänderungen der Dextroselösungen durch Zusatz von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid liegen frühere eingehende Versuche von einem von uns vor[1]). Dieselben ergaben, dass ein Zusatz von Magnesiumchlorid bis zu 17 % der Lösung keinerlei nennenswerte Drehungsänderungen hervorbringt. Grösser ist die Beeinflussung durch Chlorcalcium. Fast ganz unabhängig von der Konzentration des Zuckers steigert sich nämlich der Wert $[\alpha]_D^{20^0}$ der Dextrose, wenn sie

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 706 (1892).

in einer 10%igen Chlorcalciumlösung gelöst wird, von 52·3 auf 55·6, in 20%iger Chlorcalciumlösung von 52·3 auf 60·5.

Beim Vergleich aller obigen Zahlen ergibt sich, dass die Ketose eine sehr viel grössere Empfindlichkeit gegenüber den Chloriden der Erdalkalimetalle zeigt als die Aldose. Bei letzterer veranlasst eigentlich nur das Calciumchlorid bemerkenswerte Drehungsänderungen, auf erstere wirken sämtliche vier Substanzen recht erheblich ein. Das regelmässige Ansteigen der Zahlen, das Fehlen von Knicken oder Maximalpunkten lässt es jedoch unwahrscheinlich erscheinen, dass die Ursachen der Drehungsänderungen auf Bildung von Molekularkomplexen beruhen sollten.

Ein ganz analoges Bild nur geringfügiger Drehungsänderungen, die wiederum bei der Lävulose in etwas höherm Betrage auftreten als bei der Glukose, bietet sich uns beim Zusatz von Verbindungen der entsprechenden Nebengruppe des periodischen Systems, von Zink-, Kadmium- und Quecksilbersalzen.

Lävulose ($c = 7{\cdot}20\,g = {}^1/_{25}$ Mol).

		$ZnSO_4 + 7H_2O$		$CdCl_2 + 2H_2O$		$HgCl_2$
g Salz in 100 ccm	—	11·500	23·00	8·76	17·52	5·42
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2	1·05
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	93·27	94·92	94·24	95·78	91·16
$100\,\varkappa$		2·40	3·72	2·32	3·02	—
$100\,\varkappa$ für zuckerfreie Salzlösung		2·83	4·44	2·71	3·81	—

Glukose ($c = 7{\cdot}20\,g = {}^1/_{25}$ Mol).

		$ZnSO_4 + 7H_2O$	$CdCl_2 + 2H_2O$	$HgCl_2$
g Salz in 100 ccm	—	11·50	8·76	5·42
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 1	1 : 1	1·05
$[\alpha]_D^{20^0}$	+ 52·79	53·16	53·47	52·67

Die Leitfähigkeit der lävulosehaltigen Salzlösungen sinkt, wie obenstehende Zahlen dartun, unter die Leitfähigkeit der reinen Salzlösungen. Es ist dies dieselbe Erscheinung, welche Arrhenius[1]) bereits früher für gewisse Salze speziell auch nach Rohrzuckerzusatz beobachtet und messend verfolgt hat. Ihr Grund ist wohl der, dass die Zähigkeit der Zuckerlösung die Reibung der Salzionen vermehrt und damit ihre Wanderungsgeschwindigkeit verringert. Das gleiche Sinken der Leitfähigkeit nach Zuckerzusatz fanden wir auch bei den vorher besprochenen Lösungen der Erdalkalichloride, soweit dieselben hierauf geprüft wurden; von der Anführung der speziellen Zahlen glauben wir absehen zu können.

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892).

Einwirkung von Verbindungen des Bors.

Über die Drehungsänderungen bei einzelnen Zuckern unter dem Einfluss von Verbindungen des Bors, besonders von Borax liegen manche Untersuchungen vor. So fand z. B. Müntz[1]) bei Rohrzucker ein Herabgehen der Drehung durch Borax, andere, wie Vignon[2]), Fischer[3]), von Lippmann[4]) beobachteten bei einzelnen, den Zuckern nahestehenden Alkoholen, Arabit, Sorbit, Mannit, nach Zusatz desselben Salzes eine wesentliche Drehungssteigerung. Nachfolgend sind eine Reihe von Messungen an mit Borsäure, bzw. Borax versetzten Lösungen von Lävulose und Glukose aufgeführt.

Lävulose ($c = 7{\cdot}20\,g = {}^1/_{25}$ Mol).

Borsäure, $B(OH)_3$.

g $B(OH)_3$ in 100 ccm:				
—	0·242	1·254	2·494	4·954
Molekularverhältnis Zucker : $B(OH)_3$:				
1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1	1 : 2
$[\alpha]_D^{20^0}$:				
— 91·97	91·53	91·14	91·8	92·1
1000 $\varkappa$:				
0·0192	0·200	0·450	0·640	0·860
1000 $\varkappa$ bei Borsäurelösungen gleicher Konzentration ohne Zucker:				
—	0·0011	0·0074	0·0130	0·062

Borax, $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$.

g Salz in 100 ccm:				
—	1·522	3·076	7·644	9·168
Molekularverhältnis Zucker : Salz:				
1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·2	1 : 0·5	1 : 0·6
$[\alpha]_D^{20^0}$:				
— 91·97	69·24	50·34	40·19	40·2
1000 $\varkappa$:				
0·0192	3·67	6·83	15·13	17·51
1000 $\varkappa$ bei Boraxlösungen gleicher Konzentration ohne Zucker:				
—	5·10	9·17	18·49	20·92

Glukose ($c = 6{\cdot}85$ g).

Borsäure, $B(OH)_3$.

g $B(OH)_3$ in 100 g Lösung:				
—	0·252	1·278	2·255	4·442

[1]) Zeitschr. Verein für Rübenzucker-Industrie **26**, 735.
[2]) Compt. rend. **77**, 1191; Ann. Chim. Phys. (5) **2**, 44.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 538 (1891). [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3220 (1892).

Molekularverhältnis Zucker : $B(OH)_3$:				
1:0	1:0·1	1:0·5	1:1	1:2
$[\alpha]_D^{20°}$:				
+52·79	52·86	52·93	52·98	53·08

Borax, $Na_2B_4O_7$.

g $Na_2B_4O_7$ in 100 g Lösung:					
—	0·733	1·453	3·513	4·172	6·951
Molekularverhältnis Zucker : Salz:					
1:0	1:0·1	1:0·2	1:0·5	1:0·6	1:1
$[\alpha]_D^{20°}$:					
+52·79	48·16	45·77	42·39	40·41	32·1

Leitfähigkeit von Glukoselösungen ($c = 7·20$ g Zucker).

$B(OH)_3$.

g $B(OH)_3$ in 100 ccm	—	0·248	2·48	4·96
$1000\varkappa$	0·0535	0·0590	0·1020	0·1540
$1000\varkappa$ bei $B(OH)_3$-Lösungen gleicher Konzentration ohne Zucker:	—	0·0011	0·0169	0·0622

$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$.

g $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ in 100 ccm:				
—	1·528	3·056	7·64	9·17
$1000\varkappa$:				
0·0535	3·880	7·240	15·66	18·08
$1000\varkappa$ bei Boraxlösungen gleicher Konzentration ohne Zucker:				
—	5·100	9·170	18·49	20·92

Der Einfluss freier Borsäure auf die Drehung ist, gleichmässig bei beiden Zuckerarten, fast gleich Null. Die Leitfähigkeit von Borsäurelösungen erfährt jedoch durch Zuckerzusatz, namentlich durch Lävulose, eine wesentliche Erhöhung. In diesen Gemischen werden sich also jedenfalls Borsäurezuckerkomplexe bilden von stärkerer Dissociation wie reine Borsäure, ähnlich den von Magnanini[1]) studierten Mannitborsäureverbindungen, aber die optische Drehung dieser Körper kann nach obigem Befunde von derjenigen der reinen Zucker kaum verschieden sein.

Führt man jedoch die Borsäure in Form von Natriumtetraborat zu, so wird jetzt die Drehung beider Zuckerarten sehr stark beeinflusst, und zwar herabgedrückt. Auch in diesem Falle werden sich Verbindungen von Borax mit den Zuckern bilden. Dies folgt schon aus der bekannten Beobachtung von Klein[2]), dass die alkalische Reaktion der Borax-

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 66 (1890). [2]) Bull. soc. chim. (N. S.) **29**, 196 (1878).

lösung beim Zusatz von Dextrose in eine sauere umschlägt. Auch in unsern Fällen reagierten die Lösungen beider Zucker mit geringem Boraxgehalt gegen Lackmus stark sauer, die Lösungen mittlerer Konzentration zeigten amphotere Reaktion, und bei den Lösungen mit höherm Gehalt überwog bereits die alkalische Reaktion dieses Salzes. Diese sauern Verbindungen zwischen Borax und den Zuckern können jedoch nicht in sehr grosser Menge entstehen, denn die Leitfähigkeit reiner Boraxlösung sinkt nach Zusatz von Lävulose wie Dextrose. Die durch den Zucker hervorgebrachte Vermehrung der Ionenreibung überwiegt also in ihrer Wirkung gegenüber der durch die Bildung der neuen Verbindung hervorgerufenen Vermehrung der Ionenzahl.

In der Hauptsache wird die starke Drehungsabnahme einem andern Vorgange zuzuschreiben sein. Der Borax unterliegt der Hydrolyse; nach den Messungen von Shields[1]) zerfällt er in $^1/_{10}$-norm. Lösung bei 25° etwa zu 0·5 %. Das abgespaltene Natriumhydroxyd wirkt aber sekundär auf den Zucker und bildet z. B. nach den Untersuchungen von Scheibler, Kiliani u. a. (siehe später) eine gewisse Menge saccharinsaures Natrium nebst andern Körpern. Die beobachtete Drehung eines Borax-Dextrosegemisches wird sich demnach zusammensetzen aus der Drehung einer gewissen Menge Borax-Dextroseverbindung, der Rechtsdrehung unveränderter Dextrose und der Linksdrehung des gebildeten Saccharinats. Letztere Reaktion zwischen Dextrose und Hydroxylion verläuft allerdings in der Zeit. Der bei der geringen Konzentration des Hydroxylions in der Boraxlösung ohnehin langsame Reaktionsverlauf verzögert sich jedoch mit der Abnahme des Hydroxylions derart, dass der Vorgang bald scheinbar zum Stillstand kommt und man zu einem praktisch konstanten Drehungswert gelangt.

Zur Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Glukose und Hydroxylion.

Der Reaktionsverlauf zwischen Glukose und Hydroxylion ist bereits früher gemessen worden, zuerst von Urech[2]). Er bestimmte die Grösse der Zersetzung, welche Natron- und Kalihydrat nach Verlauf bestimmter Zeit in Dextroselösung hervorgerufen hatten, verwendete hierbei einen sehr starken Alkaliüberschuss (z. B. auf 1 Mol Dextrose 32 Mole KOH und 12 Mole H_2O), liess die Einwirkung bei Siedetemperatur vor sich gehen und ermittelte endlich die Menge der nach Ablauf eines bestimmten

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1543 (1884).

Zeitintervalls noch unzersetzten Dextrose durch Titration derselben mit Kupferlösung. Auf anderm Wege verfolgte später Lobry de Bruyn[1]) den gleichen Vorgang. Er benutzte schwächere Alkalilösung und bestimmte in verschiedenen Intervallen die Drehung der Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur fand er diese in 117 Stunden, bei ca. 65° in 135 Minuten von der normalen Anfangsdrehung $[\alpha]_D = +53^0$ auf eine Enddrehung von $[\alpha]_D = -0{\cdot}1^0$, bzw. $-3{\cdot}5^0$ zurückgegangen. Eine eigentliche Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit hat Lobry de Bruyn jedoch nicht ausgeführt.

Für letztere Aufgabe muss zuerst die Natur der Reaktion zwischen Alkali und Dextrose bekannt sein. Der Verlauf dieses Vorgangs ist aber ein sehr komplizierter, und die Produkte desselben sind sehr abhängig von den Bedingungen der Reaktion. So bildet sich, wie zuerst Peligot nachwies und später Scheibler[2]) und Kiliani[3]) bestätigten, bei Einwirkung schwächern Alkalis auf Dextrose, Saccharinsäure, bzw. die Alkalisalze derselben. Nencki und Sieber[4]) konnten durch Einwirkung von konzentrierten Alkalien die Dextrose zum grossen Teil in Milchsäure und andere Säuren umwandeln, Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[5]) haben endlich durch Erhitzen mit Alkalien aus der Dextrose, Mannose und Fruktose gewonnen.

Eine so komplizierte Reaktion messend verfolgen zu wollen, erscheint von vornherein beinahe aussichtslos. Die meisten der aus der Dextrose durch Alkali erhaltenen Produkte wurden aber, was wohl zu beachten, erst nach längerer Einwirkung kochenden Alkalis isoliert, aus Laugen, deren dunkelbraune Färbung tiefgehende Zersetzung anzeigte; als das Produkt erster Linie wird man, besonders bei niederer Temperatur und schwachem Alkalizusatz, wohl die Saccharinsäure ansehen können. Auch Lobry de Bruyn[6]) neigt dieser Ansicht zu. Regelte man also die Versuchsbedingungen in derartiger Weise und beschränkte die Beobachtungen auf ein relativ kurzes Anfangsintervall der Reaktion, in welchem eine durch Färbung der Flüssigkeit äusserlich schon gekennzeichnete weitere Zersetzung noch nicht eingetreten ist, so durfte man hoffen, trotzdem zu einem gewissen Ziel zu gelangen.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays Bas **14**, 158 (1895).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2212 (1880).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 700 (1882); **16**, 1625 (1883).
[4]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **24**, 498.
[5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 203 (1895).
[6]) Loc. cit. S. 156.

An der Umwandlung der Dextrose nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + NaOH = C_6H_{11}O_6Na + H_2O$$

nehmen zwei Molekelarten, Dextrose und Hydroxylion teil; die letztere ist demnach als bimolekular anzusehen[1]), und ihre Geschwindigkeit ist, da in den nachfolgenden Versuchen Dextrose und Alkali stets in gleichen molekularen Mengen verwendet wurde, auszudrücken durch die bekannte Formel:

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^2. \qquad (1)$$

Erfahrungsgemäss treten in den ersten Stadien des Reaktionsverlaufes öfters Störungen ein; man zählte deshalb die Zeit nicht vom Augenblick der Mischung, sondern von einem Zeitpunkt t_0 (mit entsprechendem x_0) an, der in den verschiedenen Versuchen 10—30 Minuten nach dem Mischen lag. Danach ergibt die Integration von Gleichung (1) als Berechnungsformel für die Geschwindigkeitskonstante:

$$K = \left(\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A-x_0}\right)\frac{1}{t-t_0}. \qquad (2)$$

Die in Grammen gemessene Menge x_1 der jeweilig umgewandelten Dextrose folgt aus dem im 2 dm-Rohr abgelesenen Ablenkungswinkel der Reaktionsflüssigkeit auf Grund folgender Betrachtung. Heisst der Ablenkungswinkel (im 2 dm-Rohr) einer 1%igen Dextroselösung φ_1 und ferner der Ablenkungswinkel, den 1 g Dextrose in 100 ccm Flüssigkeit nach völliger Umwandlung in Natriumsaccharinat aufweist, φ_2, so ist der jeweilige Ablenkungswinkel α einer Dextroselösung, die ursprünglich in 100 ccm von Dextrose a g enthielt, nachdem von diesen a g Dextrose sich x_1 g in Saccharinat umgewandelt haben, nach der einfachen Mischungsregel definiert durch die Beziehung:

$$x_1 = \frac{\varphi_1 a - \alpha}{\varphi_1 - \varphi_2}. \qquad (3)$$

Die nötigen Konstanten φ_1 und φ_2 ergeben sich leicht. Einmal aus der Drehungskonstante der Dextrose $[\alpha]_D^{20^0} = 52{\cdot}7^0$, woraus $\varphi_1 = +1{\cdot}053^0$ folgt. Dann aus der Angabe von Scheibler[1]), dass Natriumsaccharinat die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -17{\cdot}2^0$ aufweist. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Umstandes, dass nach obiger Zersetzungsgleichung aus 1 g Glukose 1·123 g Natriumsaccharinat entsteht, findet sich hieraus $\varphi_2 = -0{\cdot}388^0$. Gleichung (3) wird dann mit diesen Konstanten, da die Anfangskonzentration der Dextrose in 100 ccm, a, stets $= 4{\cdot}5$ g war, zu:

---

[1]) Urech (a. a. O.) legte der Berechnung seiner Messungen die Formel für monomolekulare Reaktionen zugrunde, indem er bei dem hohen von ihm angewandten Überschuss an Alkali die Konzentration des letztern als konstant ansah.

$$x_1 = \frac{4{\cdot}738 - \alpha}{1{\cdot}441}. \qquad (4)$$

Das so in Grammen ermittelte x_1 rechnete man dann auf Mole zersetzter Dextrose im Liter, x, um und führte diesen Endwert in Gleichung (2) ein.

Nachfolgende Tabelle enthält nun die Ergebnisse einiger mit Hydroxyl abspaltenden Substanzen, Natriumhydroxyd, Triäthylamin und Natriumcarbonat ausgeführter Versuche. Stets enthielten die Lösungen $^1/_4$ Mol Glukose, $^1/_4$ g-Äquivalent alkalischer Substanz; a war demnach 4·5 g, $A = 0{\cdot}25$. Von den Versuchsreihen bei niedrigen Temperaturen sind sämtliche, von denen bei höhern Temperaturen der Kürze halber nur einige Zahlen mitgeteilt, denen sich die übrigen völlig einordnen.

Nr. der Lösung	t in Minuten	α_D im 2 dm-Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Glukose in g in 100 ccm x_1	Umgesetzte Glukose in Molen im Liter x	1000 K berechnet nach (2)
			Natriumhydroxyd.			
			Temperatur 20°.			
	0	+ 4·74	+ 52·65	—	—	
1	30 (t_0)	3·85	42·78	0·615	0·0342 (x_0)	
2	60	3·70	41·12	0·718	0·0399	4·22
3	150	3·36	37·31	0·956	0·0531	3·72
4	270	2·92	32·46	1·260	0·0700	3·84
5	330	2·76	30·67	1·371	0·0762	3·73
6	450	2·36	26·25	1·648	0·0915	3·99
7	1410	0·95	10·51	2·632	0·1462	3·62
8	1530	0·77	8·55	2·754	0·1530	3·78
9	1710	0·55	6·10	2·906	0·1615	3·96
10	1890	0·37	4·10	3·031	0·1684	4·09
			Temperatur 25°.			
1	10 (t_0)	3·91	43·38	0·577	0·0321 (x_0)	
2	30	3·72	41·31	0·706	0·0392	7·805
3	80	3·35	37·17	0·965	0·0536	7·195
5	150	2·84	31·56	1·316	0·0731	7·600
7	210	2·49	27·62	1·563	0·0868	7·690
10	390	1·57	17·44	2·198	0·1221	8·506
			Temperatur 30°.			
1	30 (t_0)	3·47	38·53	0·880	0·0489 (x_0)	
5	120	2·17	24·10	1·782	0·0990	18·34
8	210	1·34	14·89	2·357	0·1310	19·04
11	330	0·602	6·68	2·870	0·1595	20·20
14	510	0·062	0·68	3·245	0·1803	19·52
			Temperatur 40°.			
1	15 (t_0)	3·42	37·93	0·917	0·0510 (x_0)	
2	30	2·56	28·42	1·511	0·0840	66·59
3	45	1·91	21·22	1·962	0·1090	68·90
5	75	1·03	11·46	2·572	0·1430	71·85
8	150	0·14	1·53	3·192	0·177	64·73
9	180	— 0·04	— 0·42	3·314	0·184	61·60

Nr. der Lösung	t in Minuten	α_D im 2 dm-Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Glukose in g in 100 ccm x_1	Umgesetzte Glukose in Molen im Liter x	1000 K berechnet nach (2)
			Triäthylamin.			
			Temperatur 20°.			
1	10 (t_0)	4·58	50·81	0·112	0·00625 (x_0)	
2	180	4·38	48·61	0·250	0·01388	0·7805
3	420	4·153	46·11	0·406	0·02256	0·7173
4	1620	3·341	37·10	0·969	0·05386	0·6185
5	1920	3·111	34·54	1·129	0·06273	0·6479
6	2940	2·646	29·38	1·452	0·08066	0·6152
			Temperatur 30°.			
1	10 (t_0)	4·55	49·49	0·134	0·00745 (x_0)	
2	60	4·33	48·10	0·283	0·01573	2·918
3	180	3·87	42·99	0·602	0·03346	2·914
4	300	3·36	37·30	0·958	0·05320	3·305
5	360	3·16	35·06	1·098	0·06100	3·337
6	420	2·97	32·99	1·227	0·06816	3·358
7	480	2·81	31·23	1·337	0·0743	3·337
			Natriumcarbonat.			
			Temperatur 17°.			
1	30 (t_0)	4·66	51·75	0·054	0·00301 (x_0)	
2	240	4·61	51·20	0·089	0·00494	0·1519
3	1200	4·45	49·42	0·200	0·01110	0·1172
4	1500	4·40	48·87	0·235	0·01303	0·1165
5	2760	4·30	47·79	0·302	0·01677	0·0875
			Temperatur 30°.			
1	15 (t_0)	4·66	51·80	0·052	0·00289 (x_0)	
2	120	4·48	49·77	0·179	0·00995	1·133
3	240	4·30	47·77	0·304	0·01689	1·080
4	360	4·14	45·93	0·418	0·02325	1·053
5	480	3·96	43·95	0·543	0·03015	1·079

Trägt man die Drehungen als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen graphisch auf, so ergeben sich in allen Versuchsreihen völlig regelmässige, zuerst mehr oder weniger abfallende, später mehr asymptotisch verlaufende Kurven. Die Werte für K zeigen in jeder der Reihen eine den Umständen nach leidliche Konstanz und wachsen, wie vorauszusehen, mit steigender Temperatur beträchtlich. Die absolute Höhe der Konstanten ist für die einzelnen alkalischen Substanzen sehr verschieden. Es fand sich in diesen $^1/_4$-norm. Lösungen, aus sämtlichen Versuchen berechnet, im Mittel für 1000 K:

	$NaOH$	$N(C_2H_5)_3$	Na_2CO_3
Temp. 20°	3·89	0·649	0·112 (Temp. 17°)
30°	19·02	3·194	1·088

und es erhebt sich die Frage, ob bei dieser Reaktion innerhalb der gewählten Beobachtungsgrenzen die Höhe der Geschwindigkeitskonstanten dem Gehalt an Hydroxylion direkt proportional gesetzt werden kann.

Tut man letzteres versuchsweise einmal und nimmt den Dissociationsgrad der 0·25-norm. Natronlauge zu 81 % an[1]), so würde sich für die Triäthylaminlösung bei 20° ein Dissociationsgrad von 13·5 % ergeben und für 0·25-norm. Natriumcarbonat eine hydrolytische Abspaltung von Natriumhydroxyd bei 17° von 2·4 %, bei 30° von 4·6 %. Für wässerige Triäthylaminlösungen berechnet nun Bredig[2]) aus ihrer Leitfähigkeit bei einer Verdünnung von $v = 32$ den Dissociationsgrad von 13·6 %. Weiter fand Ostwald[3]) die Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Verseifung des Essigesters durch Natron, bzw. Triäthylamin im Verhältnis 162 zu 22 stehend, was nach obiger Rechnung einem Dissociationsgrad des Triäthylamins von ca. 11 % entspräche. Das Natriumcarbonat fand weiter Shields[4]) durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat bei 24° in 0·1-norm. Lösungen zu 3·17 % hydrolytisch gespalten. Der durch obige einfache Überschlagsrechnung für Triäthylamin gelieferte Wert von 13·5 % scheint danach wohl etwas hoch; der Wert für Natriumcarbonat stimmt jedoch mit dem von Shields auf anderm Wege ermittelten in der Grössenordnung gut überein. Eine weitere Verfolgung dieses optischen Verfahrens ist danach vielleicht nicht aussichtslos. Unter Umständen ergäbe sich hierdurch eine bequeme Methode zur Messung der Hydrolyse von Salzen starker Basen mit schwachen Säuren, worüber noch weitere Versuche angestellt werden sollen.

Von **Gliedern der vierten Gruppe**

des periodischen Systems, also der Kohlenstofffamilie, gelangten Verbindungen des Thoriums, Ceriums, Zirkoniums und des Zinns zur Verwendung (S. 485).

Auch aus diesen Zahlen spricht wieder die bedeutend grössere Empfindlichkeit der Lävulose im Vergleich zur Dextrose. Bei letzterer wirkt das Thoriumnitrat gar nicht, das Ceriumchlorid nur schwach, zuerst mit schwacher Steigerung, beim vermehrten Salzzusatz mit Abnahme der Drehung. Die Drehung der Lävulose hingegen erfährt durch beide

---

[1]) Für *NaOH* ist $\Lambda_{\infty}^{18^0} = 218{\cdot}4$, $\Lambda_{v=4}^{18^0} = 177$: Kohlrausch und Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte, S. 160. 200.

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 298 (1894).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **35**, 112.

[4]) Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893).

Salze gleichmässig eine starke, mit der Menge des Salzes stetig wachsende Erhöhung. Den Grund hierfür in einer Bildung von Verbindungen zwischen Zucker und Salz zu suchen, geht wohl kaum an. Denn die Leitfähigkeit zeigt keine wesentliche Änderung des Dissociationszustandes an; wie früher finden wir bei ihr lediglich den durch die Reibungsvermehrung hervorgebrachten geringfügigen Rückgang.

Lävulose (Zuckerkonzentration $^1/_{25}$ Mol).

$Th(NO_3)_4 + 12\,H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	2·782	13·91	27·82	55·64
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1	1 : 2
$[\alpha]_D^{20°}$	— 91·97	92·92	95·23	97·74	102·03
100 $\varkappa$	0·00192	1·426	4·526	6·557	—
100 $\varkappa$ für zuckerfreie Salzlösung	—	1·553	5·254	7·757	—

$CeCl_3 + 7·5\,H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	1·524	7·62	15·24
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1
$[\alpha]_D^{20°}$	— 91·97	92·18	94·63	98·41
100 $\varkappa$	0·00192	1·054	4·305	7·572
100 $\varkappa$ für zuckerfreie Salzlösung	—	1·206	5·048	8·820

Glukose (Zuckerkonzentration $^1/_{25}$ Mol).

$Th(NO_3)_4 + 12\,H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	2·782	13·91	27·82
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1
$[\alpha]_D^{20°}$	+ 52·79	52·50	52·87	52·3
100 $\varkappa$	0·00535	1·357	4·410	6·446
100 $\varkappa$ für zuckerfreie Salzlösung	—	1·553	5·254	7·757

$CeCl_3 + 7·5\,H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	1·524	7·610	15·300
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1
$[\alpha]_D^{20°}$	+ 52·79	53·54	52·16	49·39
100 $\varkappa$	0·00535	1·045	4·294	7·435
100 $\varkappa$ für zuckerfreie Salzlösung	—	1·205	5·048	8·820

Besonderes Interesse beanspruchte das Verhalten der Zucker gegen

Zirkonverbindungen

im Hinblick auf den früher geführten Nachweis[1]), dass Zirkonsalze in Lösungen organischer Oxysäuren durchgängig auffällig hohe Drehungssteigerungen hervorrufen. In der Tat übte auch bei den Zuckern Zirkonoxychlorid wesentlichen Einfluss auf die Drehung aus; der Grund dafür ist aber offenbar ein ganz anderer als bei den Oxysäuren.

---

[1]) Rimbach und Schneider, Diese Zeitschr. **44**, 477 (1903).

Lävulose ($c = {}^1/_{25}$ Mol) mit $ZrOCl_2 + 8 H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	1·286	6·432	12·864	25·728
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1	1 : 2
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	90·85	84·17	75·81	68·59
100 $\varkappa$	0·00192	1·596	5·682	9·262	13·963
100 $\varkappa$ der zuckerfreien Salzlösung	—	1·449	6·438	10·532	13·613

Glukose ($c = {}^1/_{25}$ Mol) mit $ZrOCl_2 + 8 H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	1·310	1·268	6·424	12·828	25·789
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1	1 : 2
$[\alpha]_D^{20^0}$ am Tage der Herstellung	+ 52·79	50·15	50·32	42·69	35	18·5
$[\alpha]_D^{20^0}$ nach 6 Tagen	—	49·9	49·8	41·13	29·9	8·7
100 $\varkappa$	0·00535	1·449	—	5·240	8·514	13·575
100 $\varkappa$ der zuckerfreien Salzlösung	—	1·449	—	6·438	10·532	13·613

Bei beiden Zuckerarten besteht die Wirkung des Zirkonzusatzes in einer namhaften Drehungsminderung, die bei der Glukose am stärksten hervortritt. Aber der Vorgang verläuft in der Zeit. Bei der schwächer reagierenden Lävulose spielt er sich langsamer ab, so dass man, wenigstens für die schwächern Lösungen, zu einer praktisch konstanten Enddrehung kommt, bei der Dextrose rascher. Bei letzterer ist nach sechs Tagen in den Lösungen mit geringem Zirkongehalt nur noch geringfügige Abnahme zu spüren, bei den stark mit Zirkonoxychlorid versetzten Lösungen hingegen dauert die Abnahme anscheinend immer noch an. Messend lässt sich dieselbe jedoch nicht mehr gut verfolgen, da diese Flüssigkeiten, ebenso wie die stark zirkonhaltigen Lävuloselösungen allmählich eine intensiv rotbraune Färbung annehmen. Bei beiden Zuckerarten wird also die Drehungsänderung weniger durch Bildung von Molekularkomplexen veranlasst sein, denn auch die Leitfähigkeitsmessungen zeigen nichts Ungewöhnliches, als vielmehr durch einen langsamen Zerfall der Zuckermolekel unter Entstehung unbekannter neuer, schwächer drehender oder inaktiver Substanzen.

Fluoreszenzerscheinungen in zirkonhaltigen Zuckerlösungen.

Gelegentlich der beschriebenen Versuche fand sich eine auffällige Erscheinung. Beim Erwärmen einer solchen zirkonhaltigen Lösung von Glukose wie Lävulose färbt sich nämlich die bis dahin wasserhelle Flüssigkeit schwach gelbgrünlich, und es tritt eine starke grüne Fluoreszenz auf. Ebenfalls, aber in geringerm Masse, erscheint die Fluoreszenz beim Aufbewahren der Lösungen im Dunkeln; sie verschwindet wieder

bei Belichtung, im direkten Sonnenlicht schnell, im zerstreuten Tageslicht nach einigen Tagen. Ein charakteristisches Absorptionsspektrum liefert die fluoreszierende Lösung nicht, lediglich die Strahlen vom Grün ab zeigen sich ausgelöscht. Ebenso übt die Fluoreszenz auf die Höhe des Drehvermögens keinen ersichtlichen Einfluss aus. Eine und dieselbe Lösung zeigt farblos oder fluoreszierend gleiche Drehung, und auch der weitere Verlauf des Drehungsrückganges blieb in beiden Fällen völlig gleich. Erhitzt man weiter eine farblose Lösung nach eingetretener Konstanz der Enddrehung (Glukoselösung 3 mit $[\alpha]_D^{20^\circ} = 41{\cdot}13$), und bestimmt man die Drehung sowohl während des Bestehens der Fluoreszenz als auch nach dem Verschwinden derselben durch Belichtung, so findet man keinen Unterschied.

Zur Feststellung, welche der uns gerade zugänglichen Zuckerarten eine gleiche Erscheinung zeigten, und welche geringste Menge des Zirkonoxychlorids zur Hervorbringung des Fluoreszierens genügte, wurden Probelösungen derart angefertigt, dass zunächst in je 10 ccm Lösung 1 g des betreffenden Zuckers enthalten war. Je fünf solcher Lösungen versetzte man mit wachsenden Mengen Zirkonoxychlorid, 0·01 bis 0·05 g, jedesmal also um 0·01 g steigend. Diese Mischungen teilte man in gleiche Teile; eine Serie derselben wurde ohne Erhitzen im Dunkeln aufbewahrt, die andere nach Erhitzen auf 100° im Tageslicht.

Pentosen. *l*-Arabinose. Fluoreszenz nur in den erhitzten Lösungen und auch da nur in Nr. 2, 3, 4, 5 in einer dem Zirkongehalt proportionalen Stärke. Nr. 1 unverändert. Beim Erkalten und nach mehrern Tagen ging die Erscheinung stark zurück, trat aber beim Erhitzen sofort wieder auf. Rhamnose (Isodulcit, Methylarabinose). Nur in Lösung 4 und 5 der erhitzten Serie ziemlich schwache, im Sonnenlicht bald verschwindende Fluoreszenz. Eine Lösung mit 0·25 g Zirkonoxychlorid erstarrte beim Erwärmen zu einer weissen Gallerte. Beim Erkalten verflüssigte sich die Masse und fluoreszierte dann schön grün. Nach dem Verschwinden der Fluoreszenz im Sonnenlicht konnte die Erscheinung durch Erhitzen in derselben Weise beliebig oft wieder hervorgerufen werden.

Monosen. Glukose. In allen fünf Lösungen beim Erhitzen Fluoreszenz; bei den im Dunkeln aufbewahrten in Nr. 4 und 5 ebenfalls Fluoreszieren. Lävulose. Wie Glukose.

Biosen. Rohrzucker. Ebenfalls schöne Fluoreszenz, beim Erhitzen schon von Nr. 3 an eintretend. Milchzucker (Laktose). Bei Nr. 1—5 keine Wirkung. Grössere Mengen Zirkonoxychlorid (ca. 0·5 g auf 1 g Zucker) rufen ein geringes Fluoreszieren hervor. Maltose.

Fluoreszieren erst beim Zusatz grösserer Mengen des Salzes, etwa 0·7 g. Mykose (Trehalose). Auch bei stärkerm Zirkonzusatz Fluoreszenz nicht zu erzielen.

Triosen. Raffinose. Fluoreszenz beim Erwärmen bereits in Lösung 2.

Bei der Ausdehnung der Versuche auf einige mehrwertige Alkohole, Erythrit, Mannit, Dulcit, Perseït konnte auch bei Zusatz von grössern Mengen Zirkonsalz Fluoreszenz nie beobachtet werden. Anderseits lieferten uns in zahlreichen Versuchen Dextrose, Lävulose, Saccharose, Laktose und Raffinose verschiedener Provenienz stets die gleiche Erscheinung, auch nach Stärke und Verlauf, so dass die Annahme, es könne sich hierbei um eine zufällige Verunreinigung der Zucker handeln, uns wenig wahrscheinlich erscheint.

Von den Gliedern der Nebengruppe der Kohlenstofffamilie wurde noch Zinn herangezogen. Metazinnsäure löste sich nicht in genügender Menge. Von Natriumstannat, $Na_2SnO_3 + 3H_2O$, wurden 5·32 g = $^1/_{50}$ Mol mit je 7·20 g = $^1/_{25}$ Mol von der Birotation befreiter Glukose und Lävulose zu 100 ccm gelöst und sofort polarisiert. Die Glukose zeigte zuerst grosse Drehungssteigerung, $[\alpha]_D^{20^0} = 66{\cdot}5$, die aber zusehends, wohl durch das aus dem Zinnsalz abgespaltene Alkali zurück ging; die Lävulose liess nur starken Rückgang beobachten, indem ihre spezifische Drehung, drei Minuten nach dem Salzzusatz, sich auf — 55·9 einstellte. Verwendete man zur Ausschaltung des Alkalis unter sonst gleichen Umständen von dem Zinnammoniumdoppelsalz $SnCl_4 . NH_4Cl$ 7·58 g = $^1/_{50}$ Mol, so war die Drehung der Glukose fast gar nicht beeinflusst: ($[\alpha]_D^{20^0} = 52{\cdot}65$), während die Lävulose sich etwas empfindlicher erwies: $[\alpha]_D^{20^0} = -94{\cdot}03$.

Fast gar keinen Einfluss auf das Drehungsvermögen, wenigstens bei Glukose, übt ein Glied der fünften Gruppe des periodischen Systems, die Arsensäure, aus. Bei der Lävulose findet sich in diesem Falle eine kleine Erhöhung der Rotation.

Lävulose ($c = {}^1/_{25}$ Mol) und Arsensäure, $AsO_4H_3 + {}^1/_2\,H_2O$.

g Säure in 100 ccm	—	0·542	2·71	5·42
Molekularverhältnis Zucker : Säure	1 : 0	1 : 0·05	1 : 0·25	1 : 0·5
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	92·51	93·65	94·18
100 $\varkappa$	0·00192	0·406	1·120	1·775
100 $\varkappa$ der zuckerfreien Arsensäurelösung	—	0·446	1·245	1·980

Glukose ($c = {}^1/_{25}$ Mol) und Arsensäure, $AsO_4H_3 + {}^1/_2 H_2O$.

g Säure in 100 ccm	—	0·542	2·71	5·42
Molekularverhältnis Zucker : Säure	1 : 0	1 : 0·05	1 : 0·25	1 : 0·5
$[\alpha]_D^{20^0}$	+ 52·79	52·71	52·63	52·71
100 $\varkappa$	0·00535	0·394	1·071	1·737
100 $\varkappa$ der zuckerfreien Arsensäurelösung	—	0·446	1·245	1·980

Über die Einwirkung von

Gliedern der sechsten Gruppe

des periodischen Systems auf den Zuckerarten verwandte Alkohole liegen Beobachtungen vor. So fand Gernez[1]) für Mannit, Sorbit und Perseït, dass Molybdän in Form der Säure und sauren Salze starke Rechtsdrehung hervorruft; die gleiche Wirkung haben nach Klein[2]) beim Mannit auch Wolframate. Für unsere entsprechenden Versuche an Lävulose und Glukose haben wir Verbindungen des Molybdäns, Wolframs und Urans verwendet.

Molybdänverbindungen.

Lävulose (Zuckerkonzentration ${}^1/_{25}$ Mol).

Molybdänsäure, MoO_3.

g MoO_3 in 100 ccm	—	0·648	1·296
Molekularverhältnis Zucker : MoO_3	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·2
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	87·9	84·10

Ammoniumheptamolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	0·704	3·52
Molekularverhältnis Zucker : MoO_3	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	88·65	78·25

Phosphormolybdänsäure. $H_3PO_4 . 12 MoO_3 + 23 H_2O$.

g MoO_3 in 100 ccm	—	0·746
Molekularverhältnis Zucker : MoO_3	1 : 0	1 : 0·1
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	91·61

Glukose (Zuckerkonzentration ${}^1/_{25}$ Mol).

Molybdänsäure, MoO_3.

g MoO_3 in 100 ccm	—	0·576	1·151	2·302
Molekularverhältnis Zucker : MoO_3	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·2	1 : 0·4
$[\alpha]_D^{20^0}$	52·79	49·41	47·93	39·9

Ammoniumheptamolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	0·704	2·100	2·816	3·520	4·928	7·040
Molekularverhältnis Zucker : MoO_3	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·3	1 : 0·4	1 : 0·5	1 : 0·7	1 : 1

[1]) Compt. rend. **112**, 1360; **113**, 1031; **114**, 480.
[2]) Compt. rend. **89**, 484.

$[\alpha]_D^{20^\circ}$	+ 52·79	54·01	55·54	55·53	55·52	55·52	55·51
100 $\varkappa$	0·00535	0·281	—	—	0·973	—	1·633
100 $\varkappa$ der zuckerfreien Säurelösung	—	0·329	—	—	1·145	—	1·922

Phosphormolybdänsäure, $H_3PO_4.12MoO_3 + 23H_2O$.

g Säure in 100 ccm	—	0·768	3·732
Molekularverhältnis Zucker : MoO_3	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5
$[\alpha]_D^{20^\circ}$	+ 52·79	53·13	52·87
100 $\varkappa$	0·00535	0·450	1·754
100 $\varkappa$ der zuckerfreien Säurelösung	—	0·494	2·065

Gegenüber den Verbindungen des Molybdäns verhalten sich die beiden Zuckerarten zum Teil verschieden. Bei beiden ruft die freie Molybdänsäure einen starken Drehungsrückgang hervor; dieser Einfluss verschwindet aber, und die Wirkung wird fast gleich Null, sobald man die Molybdänsäure in Form der kristallisierten komplexen Phosphormolybdänsäure zur Anwendung bringt. Das Ammoniumheptamolybdat hingegen verursacht in Lävuloselösungen einen starken Drehungsrückgang, in Dextroselösung zuerst ein Ansteigen der Drehung, die dann aber, selbst bei starken Salzzusätzen, konstant auf ihrer Höhe verharrt.

Die Messungen an Molybdatlösungen müssen übrigens sofort nach Herstellung der Lösungen ausgeführt werden; in jeder Form wird die Molybdänsäure durch die Zucker, besonders leicht durch die Lävulose, reduziert, und die Flüssigkeit färbt sich blauviolett. Bei nur geringfügiger Reduktion gelingt es meist, durch Zusatz einer minimalen Spur von Wasserstoffsuperoxyd die Färbung der Flüssigkeit zu beseitigen. — Die Leitfähigkeitsmessungen bieten das frühere Bild.

Wolframverbindungen.

Lävulose ($c = 7·2$ g $= 1/_{25}$ Mol).

Natriumwolframat, $Na_2WO_4 + 2H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	1·314	6·594	13·196
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1
$[\alpha]_D^{20^\circ}$	— 91·97	90·46	81·49	70·84

Kristall. Phosphorwolframsäure, $P_2O_5.12WO_3 + 42H_2O$.

g Säure in 100 ccm	—	1·227	6·136	12·272
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1
$[\alpha]_D^{20^\circ}$	— 91·97	91·50	91·23	90·51
100 $\varkappa$	0·00192	0·260	1·104	2·931
100 $\varkappa$ der zuckerfreien Säurelösung	—	0·331	1·398	2·562

Glukose.

Natriumwolframat. $Na_2WO_4 + 2H_2O$.

g Salz in 100 ccm	—	1·313	6·624	13·209
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1
$[\alpha]_D^{20^\circ}$	+ 52·79	52·71	49·75	46·74

Kristall. Phosphorwolframsäure, $P_2O_5.12\,WO_3 + 42\,H_2O$.

g Säure in 100 ccm	—	1·265	6·149	12·281
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·5	1 : 1
$[\alpha]_D^{20^0}$	+ 52·79	52·48	51·70	50·04
100$\varkappa$	0·00535	0·301	1·160	2·285
100$\varkappa$ der zuckerfreien Säurelösung	—	0·331	1·398	2·562

Durch die komplexe Phosphorwolframsäure wird bei beiden Zuckern gleichmässig eine geringfügige Herabminderung der Drehung herbeigeführt, durch das neutrale Natriumwolframat eine viel stärkere. Letztere Wirkung ist weniger der Wolframsäure als dem aus dem Salz hydrolytisch abgespaltenen Alkali zuzuschreiben. Für die Lävulose wenigstens, die gegen Alkali etwas weniger empfindlich ist als Dextrose, liess sich bei den beiden ersten mit Wolframat versetzten Lösungen sofort nach ihrer Herstellung eine Drehungserhöhung beobachten (— 92·71 bzw. 93·97), welche dann langsam auf den praktisch konstanten Endwert 90·46 bzw. 81·5 herabsank (die Zahlen der Tafel sind die Werte des vierten Tages). Die Wolframsäure an und für sich scheint also die Drehung der Lävulose zu erhöhen. Die Dextroselösungen zeigen sofort nach der Herstellung Drehungsverminderung.

Uranylverbindungen.

Kristall. Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$.

Lävulose ($c = 7·20$ g $= {}^1/_{25}$ Mol).

g Salz in 100 ccm	—	2·016	5·040	10·080
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·25	1 : 0·5
$[\alpha]_D^{20^0}$	— 91·97	91·33	92·31	93·14
100$\varkappa$	0·00192	0·657	1·454	2·600
100$\varkappa$ der zuckerfreien Salzlösung	—	0·743	1·668	2·984

Glukose ($c = 7·20$ g $= {}^1/_{25}$ Mol).

g Salz in 100 ccm	—	1·998	5·046	10·092
Molekularverhältnis Zucker : Salz	1 : 0	1 : 0·1	1 : 0·25	1 : 0·5
$[\alpha]_D^{20^0}$	+ 52·79	52·66	53·28	53·53

Die Drehung beider Zucker wird durch Zusatz von Uranylnitrat gleichmässig um ein Geringes gesteigert. Während jedoch die Drehung der Lävulose ihrer Höhe nach sich konstant hielt, ging die der Dextrose, besonders in den uranylreichern Lösungen nach mehrern Tagen etwas herunter. Diese Erscheinung konnte auf einer oxydierenden Wirkung der aus dem Uranylnitrat hydrolytisch abgespaltenen freien Salpetersäure beruhen, und es wurde daher versucht, durch titrierte Natronlauge die zwei Salpetersäurereste des Uranylnitrats abzusättigen. Die Absättigung gelang nur bei anderthalb der beiden NO_3-Gruppen, bei

weiterm Zusatz schied sich Urangelb ab. Durch diese Behandlung änderte sich aber die Drehung der Glukoselösung nur wenig.

Glukose ($c = 7{\cdot}2$ g $= {}^1/_{25}$ Mol).

g $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ in 100 ccm	2·01		5·04	
g $NaOH$ in 100 ccm	0·16	0·24	0·40	0·60
Molekularverhältnis Zucker : UO_2 : Na:	1 : 0·1 : 0·1	1 : 0·1 : 0·15	1 : 0·25 : 0·25	1 : 0·25 : 0·375
$[\alpha]_D^{20^\circ}$	+ 52·76	53·38	52·93	54·34

Anders verhielt sich uranylhaltige Lävuloselösung bei partieller Absättigung, welch letztere übrigens auch hier bei 1·5 mol. $NaOH$ ihre Grenze fand. Bei dieser Zuckerart trat eine starke Drehungsverringerung auf, die bei der sauern Reaktion der mit Natron versetzten Lösungen nicht etwa auf eine Wirkung freien Alkalis zurückzuführen war.

Lävulose ($c = 7{\cdot}20$ g $= {}^1/_{25}$ Mol).

g $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ in 100 ccm	5·04	5·04	5·04
g $NaOH$ in 100 ccm	—	0·4	0·6
Molekularverhältnis Zucker : UO_2 : Na	1 : 0·25 : 0	1 : 0·25 : 0·25	1 : 0·25 : 0·375
$[\alpha]_D^{20^\circ}$	— 92·31	— 87·62	— 83·71

Das Ergebnis vorstehender Untersuchungen ist kurzgefasst etwa folgendes:

1. Der Einfluss, den anorganische Körper aus den verschiedensten Gruppen des periodischen Systems auf die Drehung der Lävulose und Glukose ausüben, ist im allgemeinen nicht bedeutend. Insbesondere fehlen hier die bemerkenswerten, durch Verbindungen des Arsens, Molybdäns, Urans und Zuckers an aktiven Oxysäuren bzw. Zuckeralkoholen hervorgerufenen Drehungssteigerungen.

2. Grössere, jedoch unter Zersetzung der Zuckermolekel einhergehende Drehungsabnahmen beobachtet man bei Zirkonsalzen und Hydroxyl abspaltenden Substanzen. Für Lösungen einiger freier Alkalien, bzw. eines hydrolytisch gespaltenen Salzes wurde bei Dextrose diese in der Zeit verlaufende Zersetzung messend verfolgt. Die Geschwindigkeit der Reaktion scheint unter sonst gleichen Umständen der Konzentration des Hydroxylions proportional zu sein.

3. Die Chloride der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems bringen besonders bei der Lävulose erhebliche Drehungssteigerung zuwege, ähnlich wirken Verbindungen des Cers und Thors.

4. Durch die gleiche anorganische Substanz wird die Drehung der beiden Zuckerarten zuweilen in gleichem, zuweilen in entgegenge-

setztem Sinne beeinflusst; meist erscheint die Lävulose empfindlicher als die Glukose.

5. Nur in einigen Fällen, insbesondere bei Borsäure, wächst nach Zuckerzusatz die Leitfähigkeit der angewandten Salzlösung, meist sinkt dieselbe. Es ist dies entweder der Zähigkeitssteigerung zuzuschreiben oder einer Superposition zweier Vorgänge, der Zähigkeitssteigerung und der teilweisen Bildung neuer Verbindungen, wobei dann der erste Vorgang überwiegt.

6. Die meisten der beobachteten Drehungsänderungen werden nicht auf Entstehung chemischer Verbindungen, sondern auf eine durch das Salz hervorgebrachte Beeinflussung des Dissymmetriegrades der aktiven Molekel zurückzuführen sein.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Theorie
der Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks.

Von

Erich Brunner.

Abkürzungen[1]): AG = Auflösungsgeschwindigkeit. RG = Reaktionsgeschwindigkeit. Kz = Konzentration.

Als die zweite Arbeit von Drucker über die Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks[2]) erschien, stellte ich bereits eine Berechnung auf, die von seinen Hauptresultaten Rechenschaft gibt, wollte sie aber noch nicht in meiner Dissertation[3]), sondern erst bei Gelegenheit einer spätern Arbeit veröffentlichen. Jetzt veranlasst mich zur Veröffentlichung die Behauptung von C. S. Hudson am Schluss seiner Arbeit über die Hydratbildung des Milchzuckers in Lösungen[4]), er habe nachgewiesen, bei Arsenik finde kein die Auflösung verzögernder chemischer Prozess statt. Nach meiner Ansicht liegt ein Fall vor, der zwischen dem gewöhnlichen steht, wo die AG allein durch Diffusion bestimmt ist, und dem von Hudson beim Milchzucker realisierten, wo sie (nach einigen Minuten) nur durch die Hydratationsgeschwindigkeit in der Lösung bestimmt ist.

Ich nehme folgendes an: an der Grenzfläche ist die Lösung mit Anhydrid gesättigt, nicht mit Hydrat. Während das Anhydrid in die Lösung diffundiert, hydratisiert es sich, und dieser Prozess ist bereits beendigt, wenn es die homogene „Aussenlösung“ erreicht hat, so dass in dieser chemisches Gleichgewicht zwischen Hydrat und Anhydrid herrscht. Schon hier sieht man, dass die AG von der Grösse der Berührungsfläche abhängen muss, wie Hudson fand. Auch dass er bei hinreichend grosser Berührungsfläche ziemlich schnell eine „endgültig gesättigte“ Lösung erhielt, ist kein Widerspruch, da ich die Hydratbildung ja immerhin bedeutend schneller als beim Milchzucker annehme.

---

[1]) Dieselben wie diese Zeitschr. **47**, 56 (1904).

[2]) Zur Geschwindigkeit und Katalyse im homogenen System: Diese Zeitschr. **36**, 693 (1901).

[3]) Auszug: Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904).

[4]) Diese Zeitschr. **50**, 273—290 (1894).

Wie Bruner und Tołłoczko[1]) nachgewiesen haben, enthält ein Molekül gelöster arseniger Säure nur ein Atom Arsen, muss also ein Hydrat sein, und das Anhydrid kann nur in sehr kleiner Kz zugegen sein, kann nur eine sehr kleine Löslichkeit haben. Der chemische Prozess ist entweder:

$$As_2O_3 + H_2O = 2\,AsO_2H \quad \text{oder:} \quad As_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,AsO_3H_3,$$

jedenfalls entstehen, was für die Theorie wichtig ist, aus einem Molekül Anhydrid zwei Moleküle Hydrat. Da sich Arsenik nach Angabe derselben Verfasser[2]) 300 bis 1000mal langsamer löst als Gips, kann die Kz des Hydrats an der Oberfläche nicht merklich grösser als in der Aussenlösung sein.

Der Diffusionskoeffizient des Anhydrids sei D, seine Kz an beliebiger Stelle c, an der Grenzfläche c_0 (Sättigung), in der Aussenlösung c_∞. Die überall konstante Kz des Hydrats sei c'.

Was lässt sich nun über den Verlauf von c in der Reaktionsschicht, die nach Voraussetzung kleiner als die beim Rühren noch anhaftende Schicht, also ruhend ist, sagen?

Diffundierte As_2O_3 nur, so müsste die allgemeine Gleichung der Wärmeleitung und Diffusion in nur einer Richtung gelten:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1a}$$

(t Zeit, x Entfernung von der Oberfläche). Fände nur chemische Reaktion statt, so wäre an beliebiger Stelle:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -k_1 c + k_2 c'^2 = -k_1 (c - Kc'^2), \tag{1b}$$

wo k_1 und k_2 die beiden reaktionskinetischen Konstanten, K die Gleichgewichtskonstante ist. Da beide Ursachen gleichzeitig ändernd auf c einwirken, ist tatsächlich:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_1 (c - Kc'^2). \tag{1}$$

Obgleich nun ein stationärer Zustand streng genommen nicht eintritt, da sich die Lösung allmählich sättigt, so stellt sich die stationäre Kz-Verteilung, wenn gerührt wird, doch praktisch unendlich schnell her gegenüber der dauernden Änderung der Gesamtlösung, weil das Gesamtvolumen praktisch unendlich gegen das Volumen der anhaftenden Schicht ist. Wir können also $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ setzen und die Kz-Verteilung be-

[1]) Zeitschr. f. anorg Chemie **37**, 455 (1904).

[2]) Bull. de l'Acad. de Cracovie Oktober 1903, 555—594.

rechnen nach der Gleichung:

$$\frac{d^2c}{dx^2} = \frac{k_1}{D}(c - Kc'^2). \tag{2}$$

Nach ihrer Integration können wir auch die zeitliche Änderung von c berechnen, und, mathematisch gesprochen, haben wir dann ein Näherungsverfahren benutzt, das die Integration einer partiellen Differentialgleichung in die zweier vollständiger nacheinander zerlegt[1]).

Als Grenzbedingungen haben wir: für $x = 0$, $c = c_0$, und da in der Aussenlösung chemisches Gleichgewicht besteht, für $x = \infty$, $c = Kc'^2$. Das Integral von Gleichung (2) wird dann:

$$c - Kc'^2 = (c_0 - Kc'^2)\, e^{-\sqrt{k_1/D}\, x}. \tag{3}$$

Das Kz-Gefälle ist also um so grösser, und die Schicht, in der $c - Kc'^2$ auf einen bestimmten Bruchteil des Wertes an der Grenzfläche gesunken ist, um so dünner, je grösser die chemische RG, und je kleiner D ist.

Die AG pro Flächeneinheit drücken wir am einfachsten aus als die Menge Anhydrid, die in der Zeiteinheit durch die Einheit der festen Oberfläche in die Reaktionsschicht tritt. Diese Menge ist[2]):

$$R = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}.$$

Das gibt:

$$\underline{R = \sqrt{k_1 D}\,(c_0 - Kc'^2).} \tag{4}$$

Daraus folgt zunächst Unabhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit, wie sie Bruner und Tołłoczko[3]) in weitem Masse fanden. Weiter folgen daraus die Hauptresultate von Drucker: c' ist ja, weil gross gegen c_∞, proportional der schon gelösten Gesamtmenge. Mit dieser nimmt R nicht proportional ab, wie es die Noyes-Whitneysche Formel verlangt, sondern anfangs viel langsamer[4]), wie Drucker fand und Bruner und Tołłoczko bestätigten. Das Anfangsstadium, wo R nicht von der schon gelösten Menge abhängt, ist eben das, wo die Gegenreaktion (Dehydratation) noch nicht in Betracht kommt. Dann ist:

$$R = \sqrt{k_1 D}\, c_0.$$

---

[1]) Wo diese Annäherung nicht ausreicht, lässt sie sich weiter treiben, indem man in Gleichung (1) den für $\frac{\partial c}{\partial t}$ ermittelten die Zeit nicht enthaltenden Näherungswert einsetzt usw.

[2]) Mit R bezeichnet als „Reaktionsgeschwindigkeit".

[3]) An dem Seite 2 Anmerkg. [2]) genannten Ort.

[4]) Im Exponenten 2 von c' drückt sich die Zahl der Hydratmoleküle aus, die aus einem Anhydridmolekül entstehen.

k_1 (oder wenigstens sein Zuwachs) ist natürlich der Kz eines etwaigen Katalysators proportional: bei Drucker der Kz von Wasserstoff- und Hydroxylionen, also ist R der Wurzel aus diesen Konzentrationen proportional, wie es Drucker annähernd fand, und was wohl keine andere Theorie erklären könnte (die Löslichkeit war durch die angewandten Säure- und Alkalimengen noch kaum beeinflusst). — Einzeln lässt sich keine der Grössen D, k_1, k_2, K, c_0 durch Beobachtung von R bestimmen.

Dass unser Fall zwischen den beiden Grenzfällen liegt, wo hier die Diffusion, dort die Reaktion schnell gegenüber dem andern Vorgang ist, drückt sich schön darin aus: im einen Grenzfall ist R proportional $k_1^1 D^0$, im andern $k_1^0 D^1$, hier aber $k_1^{1/2} D^{1/2}$. Noch eine Betrachtung darüber, wie man sich den Anschluss an die Grenzfälle zu denken hat. Denken wir uns k_1 oder c_0 immer wachsend, so wird die Reaktionsschicht immer dünner und die Hydratbildung so schnell, dass auch c' an der Grenzfläche steigt. Schliesslich stellt sich das Gleichgewicht praktisch schon in der Grenzfläche her, und die Lösung ist dort auch mit Hydrat gesättigt. Dieser bisher hauptsächlich behandelte Fall ist bei den meisten Salzen verwirklicht, die in Lösung mehr Wasser enthalten als im festen Zustand.

Denkt man sich k_1 oder c_0 immer kleiner werden, so wird die Reaktionsschicht schliesslich so gross wie die anhaftende Schicht. Wir denken uns jetzt diesen Zustand und nun stärker gerührt, so wird ein Teil des noch nicht im Gleichgewicht befindlichen Anhydrids auf die homogene Lösung verteilt und hat nun in deren grossem Volumen reichlich Zeit, sich ins Gleichgewicht zu setzen; dieses besteht also auch jetzt im stationären Zustand bereits am Ende der durch das Rühren verkleinerten anhaftenden Schicht. Ich habe das streng durchgerechnet[1]) und gefunden, dass für ein sehr grosses Bereich von k_1 beide Schichten identisch sind, also bei gegebener Rührgeschwindigkeit R unabhängig von k_1 ist[2]). Erst wenn k_1 sehr viel kleiner geworden ist, besteht auch

[1]) Dabei ist als Integral von Gleichung (2) die allgemeinste Form $c - Kc^2 = a . e^{-\sqrt{k_1/D}\,x} + b . e^{+\sqrt{k_1/D}\,x}$ anzusetzen, gültig innerhalb der Schicht δ. a und b sind dadurch bestimmt, dass c für $x = 0$ den Wert c_0 und für $x = \delta$ den in der Aussenlösung herrschenden Wert hat, der durch Hinzuziehung von Gleichung (1b) für die homogene Lösung ermittelt wird.

[2]) Diese berechnete Unabhängigkeit der RG von k_1 mitten zwischen Gebieten mittlerer und grösster Abhängigkeit davon ist sehr eigentümlich und kann zu Trugschlüssen Anlass geben. Streng trifft sie wohl nicht zu, denn die Ungenauigkeit der Annahme einer scharf begrenzten ruhenden Schicht muss gerade hier das Rechnungsresultat beeinflussen.

in der Aussenlösung kein Gleichgewicht, bis endlich der Zustand erreicht ist, wo die ganze Lösung homogen (mit Anhydrid gesättigt) ist, und die AG nur noch von der chemischen RG abhängt (Milchzucker und wohl die meisten organischen Reaktionen in heterogenen Systemen).

Durch sehr starkes Rühren lässt sich vielleicht auch in Fällen wie dem des Arseniks die anhaftende Schicht kleiner machen, als die Reaktionsschicht bei schwächerm Rühren ist, und dadurch eine Vergrösserung der AG erzielen.

Interessant ist noch, wie die Abhängigkeit von der Konvektion wechselt, wenn k_1 alle möglichen Werte durchläuft. Ist es sehr klein, so kommt Diffusion überhaupt nicht in Frage, und die Rührgeschwindigkeit ist ohne Einfluss. Dann kommt ein Gebiet, wo sie Einfluss hat, dann das, in dem sich Arsenik befindet, da verschwindet der Einfluss wieder. Schliesslich, wenn k_1 sehr gross und überhaupt nicht mehr massgebend für die AG ist, hat die Stärke des Rührens wieder grossen Einfluss.

Ich denke, die hier angewandte Theorie der „gekoppelten Diffusions-Reaktionsvorgänge" an andern Beispielen zu prüfen und auch auf heterogene katalytische Reaktionen unter der Annahme anzuwenden, dass die Reaktion **im** festen Katalysator stattfindet.

Gleichzeitige Berücksichtigung von chemischer Reaktion und Diffusion habe ich bis jetzt nur in der Berechnung von Luther und Brislee[1]) über die Nachbildung des hypothetischen Cl_2''-Ions aus Cl' bei der anodischen Zersetzung von HCl gefunden. Aber sie machen einen Fehler im Ansatz[2]): die Gleichungen (2), (3) und (10):

$$\frac{dCl_2}{dt} = bi, \quad -\frac{dCl_2}{dt} = \frac{D}{\Delta}(Cl_2 - [Cl_2]), \quad +\frac{dCl_2''}{dt} = \frac{D'}{\Delta}([Cl_2''] - Cl_2'')$$

sind unrichtig, denn die linken Seiten stellen Konzentrationsänderungen in der Zeiteinheit dar, die rechten aber die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 tretenden Mengen. Die Gleichungen durch richtige

---

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 216 (1903), insbesondere S. 218.

[2]) Als ich darüber an Herrn Prof. Luther schrieb, teilte er mir mit, dass er und Herr Brislee den Fehler bereits bemerkt, aber noch keine geeignete Gelegenheit zur Richtigstellung gefunden hatten, und bat mich, die Sache hier vorzubringen und gleichzeitig eine Untersuchung über einen ganz andern Fall von gekoppelter Diffusion und Reaktion zu erwähnen, die er mit Herrn Schilow zusammen begonnen hat, die aber, dem Abschluss bereits nahe, wegen Abreise des Herrn Schilow Anfang 1904 unterbrochen werden musste. Es handelt sich um die isotherme räumliche Fortpflanzung von autokatalytischen Reaktionen.

zu ersetzen, ist bei der von den Verfassern durchgeführten getrennten Behandlung von Diffusion und Reaktion unmöglich, es muss vielmehr auf dem hier für Arsenik eingeschlagenen Wege geschehen: so haben es inzwischen die Verfasser, und ich unabhängig von ihnen, durchgerechnet. Man bekommt Gleichungen von derselben Form wie beim Arsenik (ich werde darauf noch zurückkommen), das Hauptresultat bleibt das in der Arbeit von Luther und Brislee gefundene.

Der Inhalt dieser Notiz lässt sich kurz darin zusammenfassen: **Alle bisherigen Beobachtungen über die Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks lassen sich durch eine Theorie deuten, nach der die Hydratation in einer dünnen Schicht an der Grenzfläche stattfindet, die kleiner als die beim Rühren anhaftende Schicht ist.**

Greifswald, Januar 1905.

Referate.

110. Beiträge zur Kenntnis von Metallammoniumhydroxyden von W. Bonsdorf (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2322—2326. 1903). Potentialmessungen, welche nach der Methode von Bodländer (**39**, 607) zur Berechnung verwertet wurden, ergeben, dass der Molekularkoeffizient des Ammoniaks im Kadmiumammoniumhydroxyd das Vierfache des Kadmiums, im Zinkammoniumhydroxyd das Dreifache des Zinks ist. Den komplexen Kationen kommt also sehr wahrscheinlich die Formel $Cd(NH_3)_4$, resp. $Zn(NH_3)_3$ zu. Die Leitfähigkeitskurve von Silberoxyd in Ammoniak hat ganz denselben Verlauf wie die des Baryumhydroxyds in Ammoniak: Mit zunehmendem Ammoniakgehalt steigt die Leitfähigkeit erst ein wenig, um dann ganz geradlinig herabzugehen. Bei Kupfer-, Nickel-, Kadmium- und Zinkammoniumhydroxyd in Ammoniak dagegen steigt die Leitfähigkeit sehr stark bis 3- oder 4-norm. Ammoniak, um nachher ziemlich parallel mit der Silber-, resp. Baryumkurve weiterzulaufen. Silberammoniumhydroxyd ist stärker dissociiert wie Baryumhydroxyd, darauf folgt Kadmiumammoniumhydroxyd. Bedeutend schwächer erscheinen Kupfer- und Nickelammoniumhydroxyd, während Zinkammoniumhydroxyd eine sehr schwache Base ist. Die direkte Messung der Hydroxylionenkonzentration durch Verfolgung der Spaltungsgeschwindigkeit von Diacetonalkohol in Aceton zeigt eine ziemlich nahe Proportionalität zwischen der Leitfähigkeit und den Geschwindigkeitskonstanten. Jedoch ist dies nicht vollkommen der Fall, da bekanntlich die dilatometrische Methode keinen exakten Massstab für die Messung der Hydroxylionenkonzentrationen ergibt.

Es wurden auch Löslichkeitsbestimmungen der Hydroxyde in Ammoniak ausgeführt, doch ist es schwer, eine Hydroxydmodifikation von konstanter Löslichkeit zu erhalten. Die in gewöhnlicher Weise gefällten Hydroxyde entsprechen dieser Bedingung nicht. Über seine darauf bezüglichen Versuche stellt Verf. Mitteilungen in Aussicht. *A. Kanitz.*

---

111. Über das Verhalten des Benzoins bei höhern Temperaturen und in Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen von E. Knoevenagel und A. Tomasczewski (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2829—2848. 1903). Verff. beschreiben Versuche, aus welchen sich ergibt, „dass die Spaltung des Benzoins quantitativ sehr verschieden verläuft, wenn man es mit verschiedenen Katalysatoren erhitzt. — Der Unterschied gibt sich am leichtesten in der Zusammensetzung des entwickelten Gases zu erkennen: während bei der Katalyse mit Palladiummohr Kohlenoxyd den Hauptbestandteil des abgespaltenen Gases bildet, tritt bei der Katalyse mit Platin mehr Wasserstoff als wesentlicher Bestandteil auf. Palladium begünstigt danach neben der Benzophenonspaltung (siehe Gleichung unter II) in ganz besonderm Masse die Benzolspaltung des Benzoins (siehe Gleichung III. bzw. unter IV), Platin hingegen beschleunigt neben der Benzophenonspaltung insbesondere die unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Benzilspaltung (siehe

Gleichung I). Mit der Zusammensetzung der entwickelten Gase ist auch die Zusammensetzung der festen und flüssigen Reaktionsprodukte im Einklang."

Die Reaktionsgleichungen, auf welche hingewiesen wird, sind die folgenden:

I. $C_6H_5 . CH(OH) . CO . C_6H_5 = C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + H_2$,

II. a. $C_6H_5 . CH(OH) . CO . C_6H_5 = C_6H_5 . CH(OH) . C_6H_5 + CO$,

b. $C_6H_5 . CH(OH) . C_6H_5 = C_6H_5 . CO . C_6H_5 + H_2$,

III. $C_6H_5 . CH(OH)CO . C_6H_5 = 2\, C_6H_6 + 2\, CO$,

IV. a. $C_6H_5 . CH(OH)CO . C_6H_5 = 2\, C_6H_5 . CHO$,

b. $C_6H_5 . CHO = C_6H_6 + CO$.

A. Kanitz.

---

112. Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs von Walther Löb (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3063—3067. 1903). Das von Blank (Lieb. Ann. **248**, 29. 1888) dargestellte Ditolanhexachlorid ist nach Verf. Ansicht Tolantrichlorid, somit eine beständige, gut charakterisierte Verbindung des dreiwertigen Kohlenstoffs. Die vom Verf. dafür angeführten Gründe müssen im Original nachgelesen werden. Hier sei nur deren letzter hervorgehoben: Nach den seinerzeit von Blank selbst ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen in Benzollösung ergab sich für sein Hexachlorid nur die Hälfte des berechneten Molekulargewichts.

A. Kanitz.

---

113. Über die Bildung hydrierter Oxytriazole von Hans und Astrid Euler (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4253—4256. 1903). Die Affinitätskonstanten der von den Verff. dargestellten Dioxytriazolidinessigsäureäthylester und Oxytriazolinessigsäure — deren Strukturformeln vorläufig nicht eindeutig feststehen — sind bei 18° bestimmt:

	K
Dioxytriazolidinessigsäureäthylester	0·617
Oxytriazolinessigsäure	0·61

A. Kanitz.

---

114. Über die Löslichkeit einiger Salze der Erdalkalimetalle mit organischen Säuren in Essigsäure von W. Herz und G. Muhs (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3715—3718. 1903). Es wurde die Löslichkeit von Calcium-, Baryum-, Strontiumacetat, sowie Calcium-, Baryum- und Strontiumoxalat in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 26—27° bestimmt. Bei allen Löslichkeitsversuchen zeigt sich, dass die Löslichkeit sowohl in Wasser, wie in der höchsten Essigsäurekonzentration, die fast dem Eisessig entspricht, am geringsten ist. „Die Löslichkeiten zeigen ein Maximum zwischen 2·5 und 3·5-normal. Das stimmt mit der elektrischen Leitfähigkeit der Essigsäure überein, die nach Kohlrausch und Holborn bei denselben Normalitäten höchste Werte annimmt. Die Leitfähigkeiten bei 2·5 und 3·5-normal zeigen kaum eine Verschiedenheit ($10^4 k = 16{\cdot}19$ und 16·05); auch die Löslichkeiten sind bei diesen Normalitäten fast gleich."

A. Kanitz.

---

115. Über das optische Verhalten und die Konstitution der Nitrosoalkylurethane und des Anthranils von J. W. Brühl (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3634—3645. 1903). Auf Grund des optischen Verhaltens ist für das Anthranil die

von **Bamberger** angenommene Formel:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ N\end{matrix}\rangle O$$

als die richtige anzusehen, dasselbe ist also dem Methylanthranil homolog. Als Bestätigung wird noch angeführt, dass die Differenz der Molekularvolumina des Anthranils und des Methylanthranils mit der theoretisch geforderten Homologiedifferenz übereinstimmt. *A. Kanitz.*

---

116. Zur Kenntnis der Blei—Zinnlegierungen. II. Mitteilung: **Die Konstitution der Blei—Zinnlegierungen** von O. Sackur (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 22, 1. Heft, 187—204; vgl. I. Mitteil. Ref. 48, 246). Die zweite Frage, die für die Angreifbarkeit von Blei—Zinnlegierungen massgebend sein wird, ist die nach der Konstitution dieser Legierungen. Bilden Blei und Zinn eine chemische Verbindung, völlig isomorphe Mischungen, feste Lösungen von begrenzter Löslichkeit, oder sind ihre Legierungen nur als physikalisches Gemenge von Blei und Zinn aufzufassen? Eine teilweise Beantwortung dieses Problems ergibt die Betrachtung der Schmelzpunktskurve. Diese hat nach ältern Literaturangaben ungefähr die Gestalt von Fig. 1, wenn man den Prozentgehalt an Blei als Abszisse, die Temperatur als Ordinate aufträgt. Sie weist nur einen Knickpunkt auf, den des eutektischen Gemisches von 66 % *Sn* und 34 % *Pb*. Folglich kann es keine chemische Verbindung zwischen Blei und Zinn geben, und ihre Legierungen sind auch keine völlig isomorphen Mischungen.

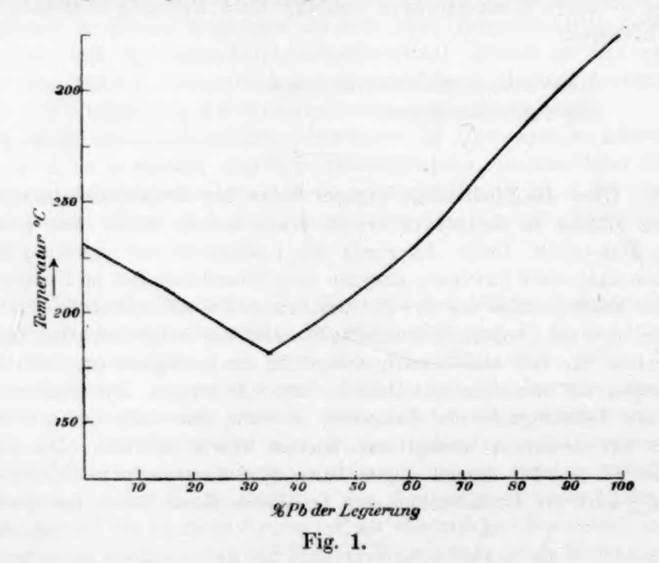


Fig. 1.

Dagegen sagt die Form der Schmelzpunktskurve allein nichts darüber aus, ob sich aus der Schmelze bei der Erstarrung die reinen Metalle oder feste Lösungen derselben ausscheiden.

Einen Aufschluss über diese Frage könnte man durch die Messung der elektromotorischen Kräfte der Legierungen erhalten. Doch bietet diese Methode bei Blei und Zinn wenig Aussicht, weil das Potential der beiden Metalle sich nach den Messungen des Verf. nur um etwa 37 Millivolt unterscheidet und daher nur relativ grosse Änderungen der Lösungstensionen der Metalle der Messung zugänglich wären. Ausserdem könnten die Resultate durch Deckschichtenbildung verschleiert werden. Frei von dieser Fehlerquelle ist jedoch folgender Weg: Die Bestimmung des Gleichgewichts, bis zu welchem die gegenseitige Ausfällung des Bleies und Zinns bei Gegenwart ihrer Legierungen als Bodenkörper führt. Dieses Verfahren gestattet auch eine genaue Bestimmung der Lösungstensionen des Bleies und Zinns in der Legierung einzeln.

Schüttelt man nämlich eine salzsauere Zinnchlorürlösung mit einer Blei—Zinnlegierung, so wird *Sn* ausgefällt, und es geht *Pb* aus der Legierung in Lösung. Der Gleichgewichtszustand, der sich einstellt, wird daher abhängen von der Lösungstension des reinen, ausgefällten *Sn* und des *Pb* in der Legierung. Wird die Ausfällung durch reines Blei bewirkt, so gilt, wie früher gezeigt wurde, für die Gleichgewichtskonzentrationen des Bleichlorids und Zinnchlorürs der an Bleichlorid gesättigten salzsaueren Lösungen die lineare Gleichung:

$$c_{SnCl_2} = k_1 K_1 c_{PbCl_2} + k_1 K_2 PbCl_2.$$

Die Konstante k_1 bedeutete das Verhältnis der Lösungstensionen $\frac{C_{Sn}}{C_{Pb}}$. Wird die Ausfällung dagegen durch eine Legierung bewirkt, so tritt für k_1, eine analoge Grösse k_1', welche das Verhältnis $\frac{C_{Sn}}{C'_{Pb}}$, das Verhältnis der Lösungstensionen des reinen Zinns zu der des Bleies in der Legierung bedeutet. Die Gleichgewichtsbedingung geht dann über in:

$$c'_{SnCl_2} = k_1' K_1 c_{PbCl_2} + k_1' K_2 PbCl_2$$

oder:

$$\frac{c_{SnCl_2}}{c'_{SnCl_2}} = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{C'_{Pb}}{C_{Pb}},$$

d. h., das Verhältnis der Lösungstensionen des Bleies in der Legierung zu der des reinen Metalls ist unmittelbar gegeben durch den Quotienten der in beiden Fällen gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen des Zinnchlorürs. Auf ganz analoge Weise ergibt sich ein Weg zur Bestimmung der Lösungstension des Zinns in der Legierung durch Ausfällung von Blei aus Bleichloridlösung. Wiederum ist:

$$\frac{C''_{Sn}}{C_{Sn}} = \frac{c''_{SnCl_2}}{c_{SnCl_2}}.$$

Da die Lösungstension der Metalle in der Legierung immer kleiner oder höchstens gleich der des reinen Metalls sein muss, so kann die Ausfällung nie weiter vor sich gehen, als sie durch das reine Metall getrieben wird.

Zur Bestimmung der Lösungstension wurden daher die früher beschriebenen Gleichgewichtsversuche wiederholt, mit dem Unterschiede, dass die Lösungen nicht mit den reinen Metallen, sondern mit den geraspelten Legierungen im Thermostaten bei 25° geschüttelt wurden.

Die Ergebnisse dieser Gleichgewichtsbestimmungen sind folgende: Blei besitzt in Legierungen von über etwa 10 % *Pb* ganz dieselbe Lösungstension wie als reines Metall, denn die Ausfällung des Zinns aus Zinnchlorür durch die Legierungen führt zu völlig identischen Gleichgewichtskonzentrationen. In bleiärmern Legierungen jedoch nimmt die Lösungstension des Bleies beständig und

langsam mit dem *Pb*-Gehalt ab, wie folgende Tabelle zeigt, in der die Lösungstension, bezogen auf die des reinen Metalls als Einheit, angegeben ist:

Prozent *Pb*	C'_{Pb}
11·6	0·90
8·7	0·87
5·1	0·84
2·8	0·82

Die Werte sind die Mittelwerte aus einer grossen Reihe gut übereinstimmender Einzelversuche.

In diesen Legierungen ist also das Blei in fester Lösung im Zinn vorhanden, während es in der bleireichern in unverbundenem Zustande enthalten ist. Es darf jedoch nicht verhehlt werden, dass dies letztere auch in einer Legierung von nur 9·8 % *Pb* festgestellt wurde. Offenbar hängt der Zustand, in welchem sich das Blei in der festen Legierung bildet, auch von der Art der Erstarrung ab.

Die Bestimmung der Lösungstension des Zinns ergab, dass dieses Metall in allen Legierungen von über 3 % *Sn* im unverbundenen Zustande enthalten ist, dass also das Lösungsvermögen des Bleies für Zinn, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls geringer ist, als das des festen Zinns für Blei. In Übereinstimmung mit den Schmelzpunktsbestimmungen hat also diese chemische Methode zur Bestimmung der Lösungstensionen gezeigt, dass Blei und Zinn keine chemische Verbindung, wohl aber feste Lösungen mit beschränkter Löslichkeit bilden.

O. Sackur.

---

117. Zur Kenntnis der Blei—Zinnlegierungen. III. Mitteilung: **Die Angreifbarkeit von Blei—Zinnlegierungen** von O. Sackur (gemeinsam mit W. Wrobel und K. Scheda) (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 22, 1. Heft, 205—234). Der Angriff eines Metalls durch eine Säure kann zwei Ursachen haben. Entweder geht das Metall direkt unter Entwicklung von Wasserstoff in Lösung, wie z. B. *Zn* in Salzsäure, oder es wird durch ein in der Lösung befindliches Oxydationsmittel, z. B. gelösten Sauerstoff, oxydiert. Bei Blei und Zinn ist eine Entladung von Wasserstoffionen zwar möglich, denn beide Metalle sind nach der Wilsmoreschen Spannungsreihe um 0·1 bis 0·2 Volt unedler als Wasserstoff, allein es kann zu einer sichtbaren Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs nicht kommen, weil hierzu eine Überspannung von 0·5 bis 0·6 Volt zu überwinden wäre. Eine merkliche Auflösung des Metalls kann daher nur durch einen Oxydationsvorgang bedingt sein.

Es ergab sich nun, dass Zinn durch verdünnte ($^1/_{10}$-norm.) Essigsäure bei Gegenwart von Luft im offnen Gefäss fast gar nicht angegriffen wurde, auch nicht beim Durchleiten eines Luftstroms durch die Lösung. Von Blei wurden dagegen beträchtliche Mengen aufgelöst, und zwar von Platten von den Dimensionen $180 \times 70 \times 3$ mm in $4^1/_2$ Stunden bei ruhigem Stehen im Mittel 85 mg im Liter, beim Durchleiten eines langsamen Luftstroms von ein bis zwei Litern pro Stunde 240 mg im Liter.

Diese Angreifbarkeit des Bleies in verdünnten Säuren ist eine Reaktion im heterogenen System. Wie Nernst und Brunner kürzlich gezeigt haben, sind die Geschwindigkeiten solcher Vorgänge häufig auf reine Diffusionsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Um die von den genannten und von andern

Forschern entwickelten Gesetzmässigkeiten an dem vorliegenden Fall zu prüfen, wurde der zeitliche Verlauf der Angreifbarkeit des Bleies in Salzsäure, Milchsäure und Essigsäure verschiedener Konzentration verfolgt. Zu diesem Zwecke wurden Platten in eine Eisenform gegossen und in zylindrische Gefässe gehängt. Bei Anwendung der Luftrührung wurden diese mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen und die Luft hineingesaugt. Von Stunde zu Stunde wurden aus der ein Liter betragenden Lösung 25 ccm herausgenommen und das Blei mit Kaliumdichromat titriert. Es ergab sich, dass die Auflösungsgeschwindigkeit im Verlauf mehrerer Stunden konstant bleibt und unabhängig ist von der Stärke und Konzentration der angewandten Säure, dagegen stark ansteigt mit der Geschwindigkeit des Luftstroms, der durch die Lösung geleitet wird.

Während sich ohne Luftrührung pro Stunde etwa 15 mg *Pb* auflösten, lösten sich bei einer Luftgeschwindigkeit von zwei Litern Luft pro Stunde etwa 50 mg, bei neun Litern 90 mg Blei auf.

Welche Schlüsse gestatten nun diese Ergebnisse auf die Natur des Auflösungsvorgangs? Es kommen folgende Einzelgeschwindigkeiten in Betracht: 1. die des Oxydationsvorgangs an der Grenzfläche; 2. die der Diffusion des Sauerstoffs und der Säure zur Grenzfläche hin. Daraus, dass überhaupt die Rührung einen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit ausübt, geht hervor, dass die chemische Reaktion nicht langsam gegenüber den Diffusionen verläuft. Da aber die Konzentration und Stärke der Säure ohne Belang ist, so kann auch deren Diffusionsgeschwindigkeit nicht merklich in Betracht kommen. Vielmehr muss die Totalgeschwindigkeit der Auflösung im wesentlichen durch die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Sauerstoffs bedingt sein, welche also gering gegen die der Säuren ist. Demnach musste eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration eine erhebliche Vergrösserung der Auflösungsgeschwindigkeit hervorrufen, und wirklich wuchs diese sehr beträchtlich, wenn an Stelle der Luft reiner Sauerstoff durch die Lösung geleitet und dadurch seine Konzentration auf das Fünffache vermehrt wurde.

Es ist nun noch die Frage zu behandeln, warum das Zinn im Gegensatz zum Blei um so viel weniger angegriffen wird. Die geringe Differenz der Lösungstensionen kann diesen Unterschied nicht bedingen, derselbe muss daher durch verschiedene Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges erklärt werden.

Die Versuche über die Angreifbarkeit der Legierungen wurden ganz analog den Versuchen mit reinem Blei angestellt. Es wurden ebenfalls Platten aus abgewogenen Mengen der reinen Metalle hergestellt und diese in zylindrischen Gefässen der Einwirkung von Essig- und Milchsäure mit und ohne Luftrührung ausgesetzt. Das Volumen der Lösung betrug stets ein Liter, die aufgelösten Mengen wurden durch Analyse der Lösungen festgestellt. Es wurden Platten von 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 60, 70, 80, 90 % *Pb*, und zwar von jeder Art zwei Stück gegossen und ihre Zusammensetzung durch Analyse an zwei Stellen ermittelt. Eine gewisse Schwierigkeit bestand darin, vor jedem Versuch stets reproduzierbare Oberflächen herzustellen, weil nur unter dieser Bedingung ein Vergleich der Einzelbestimmungen möglich ist. Nach mehrfachen Bemühungen erwies es sich als das beste, die Platten vor jedem Einzelversuch mit der Ziehklinge abzuschaben, so dass sie stets eine völlig neue Oberfläche erhielten. Trotzdem kommt den für die Angreifbarkeit erhaltenen Werten nicht allgemeine, sondern nur relative Gültigkeit zu, da sie nicht als Messungen von G l e i c h g e w i c h t s z u s t ä n d e n, sondern von G e s c h w i n d i g-

keiten aufzufassen und als solche in erster Linie von den räumlichen Bedingungen der Versuchsanordnung abhängig sind. Sie sind daher nur unter sich, nicht aber mit den Messungen älterer Forscher vergleichbar.

Von den zahlreichen Versuchsreihen sollen nur die charakteristischsten angeführt werden. Die mitgeteilten Zahlen sind die Mittelwerte aus mehrern gut übereinstimmenden Einzelversuchen.

Angreifbarkeit von Blei—Zinnlegierungen in Essigsäure.
Versuchsdauer 4½ Stunden.
Luftgeschwindigkeit 1—2 Liter pro Stunde.
Gelöst im Liter Essigsäure.

Prozente Blei der Legierung	I. 1/20-normal		II. 1/10-normal		III. 1/4-normal	
	mg *Pb*	mg *Sn*	mg *Pb*	mg *Sn*	mg *Pb*	mg *Sn*
0						42·3
10	7·2	0·8	1·9	15·5	4·8	81·8
20	14·6	0·7	7·7	14·7	5·2	86·6
30	27·8	3·8	23·0	41·3	6·7	100·6
50	48·5	6·1	17·6	43·1	7·2	72·0
70	82·7	10·3	31·9	36·0	14·3	64·8
90	112·5	12·6	83·0	22·8	86·2	36·6
100	173·7				162·5	

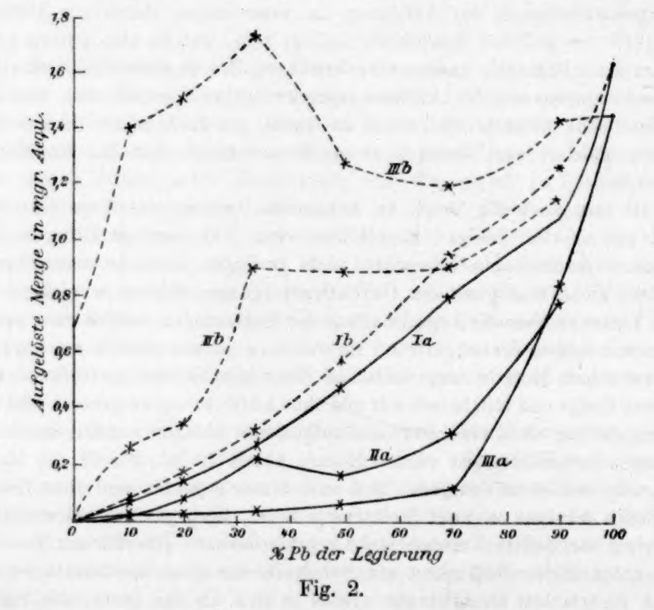


Fig. 2.

Die Tabelle enthält die Versuche in Essigsäure verschiedener Konzentrationen, in 1/20, 1/10 und 1/4-norm. Säure; die Versuchsdauer betrug 4½ Stunden, die Luftgeschwindigkeit 1—2 Liter pro Stunde; die Zahlen bedeuten Milligramme im Liter. Sie sind in Fig. 2 graphisch aufgezeichnet, und zwar der prozentische Bleigehalt

der Legierung als Abszisse, die gelösten Mengen in Milligrammäquivalenten als Ordinaten; die ausgezogenen Linien bedeuten die gelösten Mengen Blei, die gestrichelten die Gesamtmengen Blei + Zinn.

In der verdünnten Säure, dem Kurvenpaar I, wächst die gelöste Menge Blei stetig und beträchtlich mit dem Bleigehalt der Legierung. Die Menge des gelösten Zinns ist viel geringer, auch sie wächst mit dem Bleigehalt der Legierung, daher steigt auch die Gesamtangreifbarkeit mit dieser. Es zeigt sich nirgends eine Unstetigkeit, die auf das Vorhandensein einer chemischen Verbindung in der Legierung schliessen liesse. Ganz anders und viel komplizierter verlaufen die Kurven in den stärkern Essigsäuren. Mit dem Gehalt an Säure verschiebt sich nämlich das Verhältnis des gelösten Bleies zum gelösten Zinn sehr stark zugunsten des letztern, so dass in der $^1/_4$-norm. Säure, der Kurve III, das Zinn das Blei um etwa das 20fache übersteigt, während es in der $^1/_{20}$-norm. Säure nur den zehnten Teil beträgt.

Die Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung ergibt sich daraus, dass von den Legierungen primär im wesentlichen nur Blei gelöst wird, und das Zinn sekundär unter gleichzeitiger Ausfällung der äquivalenten Bleimenge in Lösung geht. Die Geschwindigkeit dieser Ausfällung wird nun, wie schon bei Beschreibung der Gleichgewichtsversuche gezeigt wurde (vgl. I. Mitteilung), sehr stark durch den Gehalt der Lösungen an freier Essigsäure beschleunigt. In $^1/_{20}$-n. Säure ist sie, wie aus den Versuchen über die Angreifbarkeit hervorgeht, kaum merklich, während sie in $^1/_4$-n. Säure zu fast vollständiger Ausfällung des Bleies führt. Das ausgefällte Blei setzt sich als grauer Überzug auf der Platte ab. Dadurch werden die Ergebnisse der Tabelle ohne weiteres verständlich. Die Menge des primär gelösten Bleies muss in allen Fällen mit dem Gehalt der Legierung an Blei wachsen, die Menge des gelösten Zinns muss dementsprechend ebenfalls steigen; anderseits ist aber die Geschwindigkeit der Ausfällung von der Oberflächengrösse des Zinns an der Platte abhängig. Da diese beiden Einflüsse entgegengesetzt sind, so muss die in Lösung gehende Menge Zinn ein Maximum erreichen. Dieses liegt in der $^1/_{10}$-norm. Säure bei der Legierung von 50 %, in der $^1/_4$-norm. Säure bei der von 30 % *Pb*. Früher hätte man daher wahrscheinlich diesen Legierungen den Charakter chemischer Verbindungen zugesprochen. Geht die Ausfällung des Bleies rasch genug vor sich, so überzieht sich die Legierung bald mit einem gleichmässigen Überzug von Blei, das natürlich zuerst wieder oxydiert, dann wieder ausgefällt wird usw. Die Gesamtangreifbarkeit der Legierung, d. h. die Summe des gelösten Bleies und Zinns, wird dann unabhängig von ihrer Zusammensetzung sein; dies ist tatsächlich, wie die Tabellen und Kurven zeigen, in der $^1/_{10}$-norm. Essigsäure bei Legierungen von 30—70 % Blei, in der $^1/_4$-norm. Säure mit geringen Schwankungen bei allen Legierungen der Fall.

Es wurde ferner der Einfluss der Zeit und der Rührgeschwindigkeit auf die Angreifbarkeit in der verdünntesten Essigsäure untersucht. Die aufgelöste Menge steigt bei allen Legierungen mit der Zeit, jedoch nicht proportional, sondern langsamer. Verstärkte Luftrührung, bis zu einer Geschwindigkeit von 25 Litern pro Stunde, ist bei Legierungen von weniger als 30 % Blei ohne Einfluss. Dagegen wächst ihre steigernde Wirkung auf die Angreifbarkeit sehr stark mit dem Bleigehalt der Legierung. Daraus geht hervor, dass bei den bleiärmern Platten der chemische, d. h. der Oxydationsvorgang massgebend für die Auflösungsgeschwindigkeit ist, während bei den bleireichern Legierungen derselbe immer

schneller und schneller vor sich geht, so dass die Diffusion des gelösten Sauerstoffs schliesslich die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges bedingt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 75° ist nur von geringem Einfluss.

Es wurde nun die Angreifbarkeit der Legierungen durch verdünnte Milchsäure bestimmt. Es ergab sich, dass die Wirkung von $^1/_{20}$-norm. Milchsäure keineswegs dieselbe ist wie die einer äquivalenten Essigsäure; die Milchsäure hatte nämlich fast nur Zinn und wenig Blei aufgelöst. Die Gesamtangreifbarkeit war wieder ziemlich unabhängig von der Zusammensetzung der Legierung. Das zunächst gelöste Blei war also fast vollständig wieder ausgefällt worden. In verdünnter, $^1/_{100}$-norm. Milchsäure dagegen wurde viel Blei und wenig Zinn gelöst; die Ausfällung des Bleies geht also in dieser ebenso langsam vorwärts wie in der $^1/_{20}$-norm. Essigsäure, und die Gesamtangreifbarkeit der Legierung steigt wie in dieser kontinuierlich und beträchtlich mit dem Gehalt an Blei. Es lag daher nahe, die Ausfällungsgeschwindigkeit des Bleies durch Zinn lediglich als eine Funktion der Wasserstoffionen anzusehen, da nämlich eine $^1/_{20}$-norm. Essigsäure und eine $^1/_{100}$-norm. Milchsäure, ebenso wie eine $^1/_{20}$-norm. Milchsäure und eine $^1/_4$-norm. Essigsäure in bezug auf H-Ionen ungefähr äquivalent sind. Dieser Schluss wurde jedoch nicht bestätigt; denn durch eine Lösung von $^1/_4$-norm. Essigsäure und $^1/_{10}$-norm. Na-Acetat, die fast gar keine freien H-Ionen enthält, wurde, wie in den starken Säuren, fast nur Zinn gelöst. Die erhöhte Ausfällungsgeschwindigkeit des Bleies durch Zinn kann in diesen Lösungen durch weitgehende Komplexbildung der Zinnionen erklärt werden. Jedenfalls sind die Wasserstoffionen für diesen Vorgang nicht allein massgebend.

Es hat sich also gezeigt, dass die im Verlaufe der Arbeit begründeten Anschauungen über das elektrochemische Verhalten von Blei und Zinn und die Konstitution ihrer Legierungen völlig ausreichen, die Erscheinungen beim Angriff der Legierungen durch Säuren zu erklären. Denn auch die Beobachtungen älterer Forscher stehen im vollsten Einklang mit ihnen. Bei allen frühern Versuchen wurden nämlich konzentrierte Säuren verwendet und in ihnen in Übereinstimmung mit den meinigen eine Auflösung von wenig Blei und viel Zinn gefunden. Verdünnte Säuren kamen gar nicht zur Untersuchung, weil man als selbstverständlich annahm, dass, wenn konzentrierte Säuren kein Blei auflösen, dies verdünnte erst recht nicht tun. Gerade das Umgekehrte ist aber der Fall, da nur in den verdünnten Lösungen der sekundäre Vorgang der Bleiausfällung ausgeschaltet ist. Daher gestatten nur diese Versuche ein begründetes Urteil über die Angriffsmöglichkeit der Blei—Zinnlegierungen.

Die im vorstehenden referierten Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium des Kaiserl. Gesundheitsamtes zu Berlin ausgeführt.

O. Sackur.

---

118. Die Messung der Diffusion von Salzen in Lösungen von J. C. Graham (Proc. Roy. Soc. 72, 212—217. 1903). In ein mit besondern Vorrichtungen versehenes Gefäss liess der Verf. eine Chlornatriumlösung vom spez. Gewicht 1·02689 unter reines Wasser eintreten, wobei Sorge dafür getragen wurde, dass die Grenze zwischen Wasser und Lösung ganz scharf war. Nachdem die Diffusion während sechs bis acht Tage vor sich gegangen war, wurde die Lösung mittels einer Unterlaufröhre, deren Mündung an der Grenze zwischen Lösung und reinem

Wasser sich befand, schichtweise ablaufen gelassen und die Dichte der verschiedenen Portionen bestimmt. Daraus ergab sich der Salzgehalt. Der Diffusionskoeffizient k lässt sich alsdann mittels der Fourierschen Gleichung berechnen, wozu der Verf. eine graphische Methode anwendet. *Alex. Findlay.*

---

119. Die Radioaktivität der Atmosphäre von S. J. Allan (Phil. Mag. [6] 7, 140—150. 1904). Der Verf. findet, dass die auf einem negativ geladenen Draht in der Luft induzierte Radioaktivität sich in mancher Beziehung wie die Radioaktivität des Thors und des Radiums verhält. Die unter verschiedenen Umständen induzierte Radioaktivität klingt mit verschiedener Geschwindigkeit ab, und dies scheint darauf hinzudeuten, dass die Radioaktivität der Atmosphäre sehr komplexer Natur ist. *Alex. Findlay.*

---

120. Wärmewirkung der Radiumemanation von E. Rutherford und H. T. Barnes (Phil. Mag. [6] 7, 202—219. 1904). Bekanntlich ist von Curie gefunden worden, dass die Wärmewirkung eines Radiumpräparats von dem Alter desselben in solchem Sinne abhängt, dass sie während des ersten Monats allmählich zunimmt, um dann konstant zu werden. Von Rutherford und Soddy ist ferner gezeigt worden, dass die Strahlung einer Radiumverbindung im Zustand radioaktiven Gleichgewichts aus drei Teilen besteht: 1. einer ausschliesslich aus α-Strahlen bestehenden Strahlung, die etwa 25% der gesamten Strahlung ausmacht; 2. der Strahlung der im Radium okkludierten Emanation, die auch ausschliesslich aus α-Strahlen besteht; 3. einer von der Emanation in der Masse des Radiums induzierten Strahlung, die aus α-, β- und γ-Strahlen besteht (die zwei letzten bilden etwa 75% der gesamten Strahlung). Da nun die radioaktiven Veränderungen von ziemlich komplizierter Natur sind, haben die Verff. Versuche unternommen, um zu entscheiden, ob die Wärmewirkung des deemanierten Radiums mit seiner Aktivität parallel geht. Nachdem die Verff. mittels eines Differentialluftkalorimeters, sowie eines Platinthermometers die anfängliche Wärmewirkung von reinem Radiumbromid gemessen hatten, und sie in guter Übereinstimmung mit den von Curie und Laborde, und Runge und Precht erhaltenen Werten zu 100 g-Kal. pro Stunde für 1 g reines Radiumbromid gefunden hatten, haben sie die Wärmentwicklung einerseits von deemaniertem Radium, anderseits von der Emanation selbst untersucht, wobei komplementäre Zahlen sich ergaben. Die Wärmewirkung des Radiums fiel allmählich während drei Stunden bis zu einem Minimum von etwa 30% des ursprünglichen Wertes. Zu gleicher Zeit nahm während etwa drei Stunden die Wärmeentwicklung der Emanation bis zu einem Maximum zu. Nach Passierung des Minimums nahm die Wärmewirkung des Radiums an Stärke zu, bis sie endlich ihren ursprünglichen Wert erreichte; währenddessen nahm die Wärmewirkung der Emanation, nach einem exponentiellen Gesetz, mit der Zeit ab. Innerhalb der Fehlergrenzen war die Summe der Wärmewirkungen des Radiums und der Emanation immer gleich der des ursprünglichen Radiums. Da aus Messungen der Radioaktivität hervorging, dass etwa 6% der Emanation noch am Radium haftete, so kann man schliessen, dass etwa 75% der Wärmewirkung eines Radiumpräparats nicht unmittelbar dem Radium zuzuschreiben ist, sondern der Emanation und der Emanation x. Ferner zeigte sich, dass die Erholungskurven der Wärmewirkung des Radiums, und die Abnahme der

Wärmewirkung der Emanation, fast völlig identisch sind mit den entsprechenden Kurven für die Erholung der Aktivität des Radiums und die Abnahme der Aktivität der isolierten Emanation. Daraus geht hervor, dass die Wärmetönung des Radiums proportional der Aktivität ist, wenn diese an der α-Strahlung gemessen wird, nicht aber der β- und γ-Strahlungen.

Die Veränderung der Wärmewirkung des Radiums mit der Zeit lässt sich durch die Gleichung: $Q_t/Q_0 = 0{\cdot}25 + 0{\cdot}75(1 - e^{-\lambda t})$ ausdrücken, wo Q_t die Wärmewirkung zur Zeit t, und Q_0 die maximale Wärmewirkung bedeuten. Dieselbe Gleichung drückt die Aktivität des deemanierten Radiums aus, wenn diese an der α-Strahlung gemessen wird. Soweit die Versuche reichen, lässt sich der Satz aussprechen, dass die Wärmewirkung des sich im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Radiums eine Begleiterscheinung seiner sukzessiven Veränderungen ist. Wie diese Umwandlungen zu der gesamten Wärmewirkung beitragen, lässt sich aus folgender Tabelle entnehmen:

Aktive Produkte	Natur der Strahlung	Prozentsatz der an der α-Strahlung gemessenen Aktivität		Prozentsatz der gesamten Wärmewirkung
Radium (frei von aktiven Produkten)	α	25		25
↓ Emanation	α	18	33	41
↓ Emanation x (1. Umwandlung)	α	15		
↓ 2. Umwandlung	keine α	0	42	34
↓ 3. Umwandlung	α, β, γ	42		

Die von 1 ccm der Emanation pro Stunde entwickelte Wärme beträgt $1{\cdot}25 \times 10^5$ bis $1{\cdot}25 \times 10^6$ g-Kal.

Alex. Findlay.

---

121. Die Natur der Radiumemanationen von Lord Kelvin (Phil. Mag. [6] 7, 220—222. 1904). Die verschiedene Durchdringungsfähigkeit der α-, β- und γ-Strahlungen des Radiums will der Verf. durch eine Elektroätherhypothese erklären, und die grosse Radioaktivität führt er darauf zurück, dass es eine sehr grosse Anzahl Elektronen enthält. Ferner stellt er die Vermutung auf, dass die Wärmewirkung des Radiums auf eine Absorption von Ätherwellen zurückzuführen sei.

Alex. Findlay.

---

122. Die Struktur des Atoms: eine Untersuchung der Stabilität und Oszillationsperioden einer Anzahl von in gleichen Abständen um einen Wirbel verteilten Korpuskeln; nebst Anwendung der Resultate auf die Theorie der Atomstruktur von J. J. Thomson (Phil. Mag. [6] 7, 237—265. 1904). Der Verf. diskutiert die Bedingungen der Stabilität von verschiedenen Zahlen von Korpuskeln unter der Voraussetzung, dass die Atome der Elemente aus negativ geladenen Korpuskeln bestehen, die sich in einer Sphäre von gleichförmiger positiver Elektrisierung befinden. Wenn die Korpuskeln in einem Zustand schneller Drehung

sind, ordnen sie sich in einer Reihe konzentrischer Ringe an, in denen die Anzahl Korpuskeln um so kleiner ist, je kürzer der Radius des Ringes.

Berechnet man nun die Anzahl der Korpuskeln in den verschiedenen Ringen für eine gegebene Anzahl Korpuskeln, so findet man, dass die Anordnungen der Korpuskeln in Klassen geordnet werden kann, so z. B. wenn die Gesamtanzahl Korpuskeln beträgt:

11, so ist die Anzahl in sukzessiven Ringen 8, 3,
24, „ „ „ „ „ „ „ 13, 8, 3,
40, „ „ „ „ „ „ „ 16, 13, 8, 3,
60, „ „ „ „ „ „ „ 20, 16, 13, 8, 3.

Man erhält also jedes Mitglied einer Serie von dem nächsten durch Hinzufügung eines Ringes. Da nun diese Mitglieder aus ähnlichen Ringen aufgebaut sind, so würde man erwarten, dass auch die Eigenschaften dieser Elemente ähnlich sein würden. So z. B. liesse sich die Ähnlichkeit der Spektra analoger Elemente aus den Drehungen und Oszillationen der ähnlich geordneten Korpuskeln erklären.

Die allmähliche Änderung der Eigenschaften der Elemente in einer horizontalen Reihe der Mendelejewschen Tabelle liesse sich auch durch die Anordnung der Korpuskelngruppen erläutern. Nehmen wir z. B. die Serien 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, die alle einen äussern Ring aus 20 Korpuskeln enthalten. Das erste Mitglied, das mit 59 Korpuskeln, ist auf der Grenze der Stabilität und kann sehr leicht eine Korpuskel verlieren. Dadurch wird es positiv geladen, und die übrigbleibenden 58 Korpuskeln würden sich in stabiler Gruppierung anordnen, so dass keine Korpuskeln mehr verloren werden könnten. Da es aber jetzt positiv geladen ist, so zieht es wieder die freien Korpuskeln an sich. Eine solche Anordnung also würde weder elektropositiv, noch elektronegativ sein und würde nicht fähig sein, dauernd geladen zu werden. Ähnliches gilt für das andere Endglied, das mit 67 Korpuskeln. Die Gruppe mit 60 Korpuskeln könnte nun sehr leicht eine Korpuskel abgeben, ohne instabil zu werden, und ohne den Ring aus 20 Korpuskeln zu verlieren. Sie würde deshalb ein elektropositives Element darstellen, und zwar ein einwertiges. Die Gruppe 61 könnte zwei Korpuskeln verlieren, und könnte also eine Ladung von zwei Einheiten annehmen. Am andern Ende könnte die Gruppe 66 eine negative Ladung aufnehmen, die Gruppe 65 zwei negative Ladungen usw. Obige Serie würde also ähnlich der Serie *He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne* sein. (Der Ref. glaubt, in obiger Auffassung eine Erklärung der von Abegg angenommenen „Kontravalenzen" zu ersehen.)

Der Verf. macht ferner einige Hindeutungen auf die Bedingungen für die Bildung chemischer Verbindungen und berührt auch die Wirkung eines Mediums mit hoher Dielektrizitätskonstante, sowie auch die katalytische Wirkung von Platinschwarz.

Da für Stabilität einer bestimmten Anordnung eine gewisse kritische Drehungsgeschwindigkeit nötig ist, so ist leicht zu ersehen, dass, wenn infolge der Ausstrahlung diese Geschwindigkeit abnimmt, das System gleichsam explodieren wird. Dadurch lässt sich das Phänomen der Radioaktivität erklären.

Alex. Findlay.

---

123. Die elektrische Leitfähigkeit und die Fluidität von Lösungen von R. Hosking (Phil. Mag. [6] 7, 469—484. 1904; vgl. Ref. 45, 251). Im Anschluss an eine frühere Arbeit hat der Verf. die innere Reibung und die spezifische Leit-

fähigkeit von verschieden konzentrierten Lösungen von Lithiumchlorid bei Temperaturen zwischen 0—100° (in einigen Fällen auch bei niedrigern Temperaturen) gemessen. Die Veränderlichkeit der Fluidität und der Leitfähigkeit mit der Temperatur kann durch Gleichungen derselben Form ausgedrückt werden. Die Extrapolation auf den Nullpunkt der Fluidität und der Leitfähigkeit ergibt, dass dasselbe bei —48·10° auftreten sollte. Der Verf. hält die Einwände von Bousfield und Lowry (Proc. Roy. Soc. 1902, 42) für nicht beweiskräftig.

Alex. Findlay.

---

124. **Die Emanation des Radiums** von J. A. McClelland (Phil. Mag. [6] 7, 355–362. 1904). Um zu entscheiden, ob die Radiumemanation elektrisch neutral ist, hat der Verf. sorgfältige Versuche ausgeführt, die zu dem Schluss führen, dass die Emanation tatsächlich neutral ist. Da nun das Radiumatom positiv geladene Partikelchen (die α-Strahlung) abgibt, so kann die Emanation nicht den Rückstand bilden, da sie in diesem Falle negativ geladen sein würde. Das Atom muss deshalb eine gleiche negative Ladung abgegeben haben.

Alex. Findlay.

---

125. **Die Löslichkeit und Diffusion in Lösungen von dissociierten Gasen** von O. W. Richardson (Phil. Mag. [6] 7, 266—274. 1904). Der Verf. hat Versuche über die Diffusion von Wasserstoff durch Platin gemacht und behandelt hier das Problem theoretisch. Daraus geht hervor, dass die Löslichkeit der Dissociationsprodukte ausschliesslich durch die Löslichkeit der undissociierten Substanz und die beiden Dissociationskonstanten bedingt wird. Es werden auch Gleichungen für die Diffusionsgeschwindigkeit abgeleitet. *Alex. Findlay.*

---

126. **Die Diffusion des Wasserstoffs durch heisses Platin** von O. W. Richardson, J. Nicol und T. Parnell (Phil. Mag. [6] 8, 1—29. 1904). Die Verff. haben sehr sorgfältige Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken und Temperaturen des Wasserstoffs durch heisses Platin ausgeführt. Der sorgfältig gereinigte, aus Kalilauge und Aluminium gewonnene Wasserstoff befand sich in einem elektrisch geheizten Platinrohre, dessen Temperatur konstant gehalten wurde. Da das erhitzte Platin mit der Zeit durch Umkristallisation durchlässiger wird, besonders wenn man es unter Spannung abkühlen lässt, so haben die Verff. dies zu vermeiden gesucht, indem sie bewegliche, mit Quecksilber gedichtete Verbindungen benutzt haben. Die Drucke des Wasserstoffs variierten zwischen 0·2 und 76·0 cm Quecksilber, und die Temperatur zwischen 576—1136°. Bei konstanter Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel des Druckes proportional. Sie nimmt mit der Temperatur sehr rasch zu. Die Resultate lassen sich durch die von Winkelmann gemachte Annahme einer Dissociation der Wasserstoffatome darstellen.

Aus einer Gleichung, die von Richardson abgeleitet wurde (siehe vorhergehendes Referat), berechnet sich die Dissociationswärme des Wasserstoffs im Platin zu 36500 Kalorien. *Alex. Findlay.*

Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). III.[1]

Von

J. W. Brühl und **H. Schröder**.

Inhalt:

Einleitung.

In zwei vorhergehenden Abhandlungen[2]) wurde gezeigt, dass die Kampfocarbonsäureester und ebenso auch der Acetessigester durch Vermischen mit der äquivalenten Menge alkoholischer Natriumalkoholatlösungen totale und momentan erfolgende Änderungen ihrer optischen Funktionen erfahren. Diese Erscheinungen ergaben sich als Folge chemischer Umwandlungen der als Pseudosäuren fungierenden Ester bei der Salzbildung.

Von fundamentaler Wichtigkeit ist es natürlich hierbei, ob nicht etwa der blosse Auflösungsvorgang an sich schon eine solche Änderung der optischen Funktionen hervorzubringen imstande sei, also ob auch neutrale Medien ähnliche Wirkungen auszuüben vermöchten, wie die salzbildenden Natriumalkoholatlösungen. Denn es ist eine bekannte Sache, dass die dieser ganzen Untersuchung zugrunde liegende optische Mischungsregel von Biot und Arago:

$$100\,N = p N_{,} + (100 - p)\, N_{,,},$$

wo N die Refraktions- oder Dispersionskonstanten, p den Prozentgehalt bedeuten, nur für Gase eine strenge Gültigkeit hat, für flüssige und feste Mischungen aber nur einen, je nach den Umständen mehr oder

---

[1]) Aus den Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg N. F. **8**, 246, (1905).

[2]) J. W. Brühl und H. Schröder, Die gen. Verhandlungen N. F. **8**, 119 und 182 (1904); Diese Zeitschr. **50**, 1 (1904); **51**, 1 (1905).

weniger genau zutreffenden Näherungsausdruck darstellt. Man beobachtet infolgedessen nicht selten schon bei der blossen Vermischung oder Auflösung von Körpern nicht unbeträchtliche Änderungen der optischen Verhältnisse auch in solchen Fällen, wo von einer eigentlichen chemischen Reaktion keine Rede sein kann. Freilich sind in solchen Fällen diese Änderungen niemals auch nur im entferntesten so gross, als die von uns bei der Bildung von Salzen aus Pseudosäuren beobachteten. — Anderseits ist durch frühere Arbeiten bekannt, dass auch schon neutrale Medien, insbesondere Alkohole, beim Lösungsvorgange wahre chemische Umwandlungen bewirken[1]), welche in einzelnen Fällen auch ausserordentlich rasch verlaufen können[2]), und dass unter solchen Umständen ebenfalls mehr oder weniger rasch erfolgende optische Veränderungen stattfinden.

Selbstverständlich haben wir uns daher bei der Untersuchung der Salzbildungen in alkoholischen Lösungen auch gleich die Frage nach dem Einflusse der Alkohole selbst und anderer neutraler Medien auf das spektrochemische Verhalten der genannten Ester vorgelegt und eine experimentelle Prüfung auch nach dieser Richtung ausgeführt. Wir haben es indessen für zweckmässig erachtet, diesen Teil unserer gleichzeitigen Untersuchung erst nachträglich und in einer besondern Abhandlung zu erörtern, was im folgenden geschehen soll.

I. Desmotrope Formen der reinen, ungelösten Kampfocarbonsäureester und Acetessigester und ihrer C-Alkylderivate.

Vor Eintritt in alle Untersuchung über den Einfluss der verschiedenen Medien auf den Lösungsvorgang muss man sich erst in jedem einzelnen Falle über die Form des betreffenden tautomerisierbaren Körpers in unvermischtem Zustande vollständige Klarheit und Gewissheit verschaffen. Es ist nun von dem einen von uns schon mehrfach erörtert worden, dass sowohl die Acetessigester, als auch die Kampfocarbonsäureester, und ebenso ihre am Kohlenstoff substituierten Alkylderivate im reinen, ungelösten Zustande, so weit bekannt, stets einheitliche Ketoformen darstellen[3]). Nicht der geringste experimentelle Anhalt liegt

[1]) J. W. Brühl, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899).

[2]) J. W. Brühl, Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, loc. cit. **34**, 31 (1900).

[3]) J. W. Brühl, Zur Kenntnis des Acetessigesters: Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 366 (1892). — Studien über Tautomerie: Journ. f. prakt. Chemie (2) **50**, 119 (1894).

dafür vor, diese flüssigen Körper als im Gleichgewichte befindliche Gemenge der Keto- und der Enolformen zu betrachten, wie man dies wohl früher von manchen Seiten, aber ohne triftige Gründe, für flüssige tautomerisierbare Gebilde anzunehmen geneigt war. Jener Schluss auf die Einheitlichkeit der erwähnten Verbindungen gründete sich auf den in allen Fällen geführten Nachweis, dass die Molrefraktion mit den für die reine Ketoform a priori berechneten, sogenannten „theoretischen" Werten, also den mittels der Atomrefraktionen abgeleiteten, sehr nahe übereinstimmt. Ungeachtet dessen wird, namentlich von Knorr und seinen Mitarbeitern, immer wieder die Lehre vorgetragen, dass alle flüssigen tautomerisierbaren Gebilde aus desmotropen Gemengen bestehen und unter allen Umständen bestehen müssten[1]) — weil nämlich in einigen bestimmten Fällen solche Gleichgewichtszustände unzweifelhaft nachgewiesen worden sind. Wir wollen nun diesen Satz, welcher, obwohl als blosser Analogieschluss durchaus unverbindlich, seltsamerweise doch immer wieder gläubige Anhänger findet, hier noch einmal von Grund aus prüfen, und zwar an einer ganzen Reihe von Objekten, an der Hand der reinen Beobachtung und ohne jegliche hypothetische Annahme. Wir bedienen uns hierzu lediglich direkt bestimmter physikalischer Funktionen der fraglichen Körper, und zwar sowohl der Molrefraktionen $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{P}{d}=M$, als auch der Moldispersionen $M_{H\gamma}-M_{H\alpha}$, verzichten dagegen völlig auf die Anwendung irgend welcher allgemeinen „theoretischen" Konstanten oder sonstiger Vergleichswerte.

In der folgenden Tabelle 1 stellen wir die Molfunktionen von drei Estern der Kampfocarbonsäure, nämlich die des Methyl-, Äthyl- und Amylesters zusammen[2]), welche wir nur miteinander und mit den Funktionen des weiter unten angeführten äthylkampfocarbonsauren Äthyls[3]) vergleichen. In der Tabelle 2 sind die Beobachtungsdaten für zwei Ester der Acetessigsäure, für den Methyl- und den Äthylester, und für eine ganze Reihe von *C*-Alkylderivaten dieser beiden Ester vereinigt[4]).

— Untersuchungen über Kampfocarbonsäure und ihre Abkömmlinge: Ber. d. d. chem. Ges. **24—37** (1891—1904).

[1]) Vgl. die letzthin wieder geäusserten Ansichten von Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 3488 (1904).

[2]) Nach unsern neuesten Messungen: Diese Zeitschr. **50,** 9 (1904).

[3]) Gereinigt und von den letzten Spuren kampfocarbonsauren Äthyls befreit durch partielle Verseifung: J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 3621 (1902).

[4]) J. W. Brühl, Journ. f. prakt. Chemie (2) **50,** 162—163 (1894). Nur für acetessigsaures Äthyl sind die Werte unsern neuen Bestimmungen: Diese Zeitschr. **51,** 3 (1905) entnommen.

Tabelle 1.

Nr.	Reine flüssige Ester der Kampfocarbonsäure	Formeln und Differenzen	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{P}{d}=M$		
			H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
1.	Kampfocarbonsaures Äthyl	$C_{13}H_{20}O_3$	59·46	59·72	1·48
	Kampfocarbonsaures Methyl	$C_{12}H_{18}O_3$	54·82	55·05	1·34
	Differenz	CH_2	4·64	4·67	0·14
2.	Kampfocarbonsaures Amyl	$C_{16}H_{26}O_3$	73·25	73·58	1·81
	Kampfocarbonsaures Äthyl	$C_{13}H_{20}O_3$	59·46	59·72	1·48
	Differenz 3 ×	CH_2	4·60	4·62	0·11
3.	Kampfocarbonsaures Amyl	$C_{16}H_{26}O_3$	73·25	73·58	1·81
	Kampfocarbonsaures Methyl	$C_{12}H_{18}O_3$	54·82	55·05	1·34
	Differenz 4 ×	CH_2	4·61	4·63	0·12
4.	Äthylkampfocarbons. Äthyl	$C_{15}H_{24}O_3$	68·51	68·81	1·68
	Kampfocarbonsaures Äthyl	$C_{13}H_{20}O_3$	59·46	59·72	1·48
	Differenz 2 ×	CH_2	4·53	4·55	0·10

Tabelle 2.

Nr.	Reine flüssige Ester der Acetessigsäure	Formeln und Differenzen	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{P}{d}=M$		
			H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
1.	Acetessigsaures Äthyl	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	0·87
	Acetessigsaures Methyl	$C_5H_8O_3$	27·07	27·20	0·76
	Differenz	CH_2	4·73	4·76	0·11
2.	Dimethylacetessigs. Methyl	$C_7H_{12}O_3$	36·39	36·56	0·90
	Acetessigsaures Methyl	$C_5H_8O_3$	27·07	27·20	0·76
	Differenz 2 ×	CH_2	4·66	4·68	0·12
3.	Diäthylacetessigsaures Äthyl	$C_{10}H_{18}O_3$	49·51	49·73	1·22
	Acetessigsaures Äthyl	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	0·87
	Differenz 4 ×	CH_2	4·43	4·44	0·09
4.	Äthylacetessigsaures Äthyl	$C_8H_{14}O_3$	40·59	40·73	1·04
	Acetessigsaures Äthyl	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	0·87
	Differenz 2 ×	CH_2	4·40	4·39	0·09
5.	Diäthylacetessigsaures Äthyl	$C_{10}H_{18}O_3$	49·51	49·73	1·22
	Äthylacetessigsaures Äthyl	$C_8H_{14}O_3$	40·59	40·73	1·04
	Differenz 2 ×	CH_2	4·46	4·50	0·09
6.	Allylacetessigsaures Äthyl	$C_9H_{14}O_3$	44·80	45·04	1·27
	Acetessigsaures Äthyl	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	0·87
	Differenz	C_3H_4	13·00	13·08	0·40
7.	Diallylacetessigsaures Äthyl	$C_{12}H_{18}O_3$	57·92	58·24	1·73
	Allylacetessigsaures Äthyl	$C_9H_{14}O_3$	44·80	45·04	1·27
	Differenz	C_3H_4	13·12	13·20	0·46
8.	Diallylacetessigsaures Äthyl	$C_{12}H_{18}O_3$	57·92	58·24	1·73
	Acetessigsaures Äthyl	$C_6H_{10}O_3$	31·80	31·96	0·87
	Differenz 2 ×	C_3H_4	13·06	13·14	0·43

Die drei homologen Ester der Kampfocarbonsäure (Tabelle 1) sind nun entweder reine Ketoformen oder reine Enolformen oder endlich Gemenge dieser beiden. Nun finden wir für die Zusammensetzungsdifferenz $3 \times CH_2$ zwischen Amyl- und Äthylester fast genau dreimal so grosse Inkremente wie für CH_2 zwischen Äthyl- und Methylester; und für $4 \times CH_2$ zwischen Amyl- und Methylester sind die Inkremente fast genau viermal so gross wie für CH_2. Schon hieraus ergibt sich mit aller Wahrscheinlichkeit, dass keine Gemenge, sondern einheitliche, reine chemische Verbindungen vorliegen. Andernfalls müsste man nämlich annehmen, dass das Mischungsverhältnis, Ketoform : Enolform, in allen drei Estern genau das gleiche sei. Denn lägen hier ungleichartige Mischungen oder Lösungen vor, so müsste sich dies bei den in den vorigen zwei Abhandlungen nachgewiesenen enormen Unterschieden in den Molrefraktionen und ganz besonders in den Moldispersionen der Keto- und der Enolform (die Moldispersion der letztern Form ist ungefähr $2^1/_2$mal grösser) unbedingt zu erkennen geben. Nun ist aber gewiss die Annahme genau gleichen Mischungsverhältnisses der beiden desmotropen Formen in allen drei Estern der Kampfocarbonsäure schon von vornherein mehr als unwahrscheinlich. Direkt widerlegt wird aber diese Annahme durch die Beobachtungen am vierten Vergleichspaare, und dieses beweist zugleich unmittelbar, dass die Ester der Kampfocarbonsäure nicht Enolformen sein können, sondern nur Ketoformen sind.

Denn das äthylkampfocarbonsaure Äthyl ist ein Vertreter des Typus tertiär substituierter Acetessigester, welche überhaupt nur in einer Form, der Ketoform, auftreten und nicht tautomerisierbar sind:

$$\begin{array}{l} R_2{>}C.CO_2R \\ \quad\;\; | \\ R.C:O \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C_2H_5.C.CO_2R \\ C_8H_{14}{<}\quad | \\ \qquad\quad C:O \end{array}$$

In der Tat ist äthylkampfocarbonsaures Äthyl genau so wie Dimethylacetessigester u. dergl. ein vollkommen neutraler Körper, unlöslich in Alkalien, ohne Eisenchloridreaktion, und nicht weiter substituierbar.

Nun ergibt sich aber pro Zusammensetzungsdifferenz CH_2 zwischen äthylkampfocarbonsaurem Äthyl und kampfocarbonsaurem Äthyl wieder sehr annähernd das nämliche Inkrement für Refraktion und Dispersion, wie auch bei den drei homologen Estern der Kampfocarbonsäure. Äthylkampfocarbonsaures Äthyl und kampfocarbonsaures Äthyl sind demnach wahre Homologe, und da der erstgenannte Ester absolut sicher eine reine Ketoform ist, so sind auch das kampfocarbonsaure Äthyl und alle andern Ester der Kampfocarbonsäure einheitliche Ketoformen.

Gehen wir jetzt zu der Betrachtung der Tabelle 2 über, so finden wir wieder für die Differenz CH_2 zwischen den zwei ersten, unzweifelhaften Homologen: dem acetessigsauren Äthyl, resp. Methyl, fast genau die nämlichen Refraktions- und Dispersionsinkremente wie für CH_2 in den homologen Estern der Kampfocarbonsäure. Bei dem zweiten und dritten Vergleichspaare sind die Inkremente für CH_2 abermals praktisch gleich. Es sind also auch die beiden tertiären Substitutionsprodukte: dimethylacetessigsaures Methyl und diäthylacetessigsaures Äthyl, ebenso wie untereinander, auch mit dem primären, nicht substituierten acetessigsauren Methyl, resp. Äthyl streng homolog. Da die tertiär substituierten Alkylderivate des Acetessigestertypus, wie schon erwähnt, zweifellos reine Ketoformen sind, müssen auch die primären, nicht substituierten Acetessigester selbst einheitliche Ketoformen sein. Das nämliche ergibt sich aber auch für die sekundär alkylierten Derivate aus den Vergleichspaaren 4 und 5. Denn ob wir das äthylacetessigsaure Äthyl mit diäthylacetessigsaurem oder mit acetessigsaurem Äthyl zusammenstellen, in jedem Falle sind wieder die Refraktions- und auch die Dispersionsinkremente für CH_2 praktisch identisch. Also auch die sekundären Alkylierungsprodukte des Acetessigesters (den Kampfocarbonsäureestern vollständig entsprechend) sind reine Ketoformen.

Sehr wertvoll sind für die vorliegenden Erwägungen noch die drei letzten Vergleichspaare: 6, 7 und 8. Denn sie zeigen auch für eine ganz andere Zusammensetzungsdifferenz als CH_2, nämlich für C_3H_4 oder eigentlich $C_3H_4|{=}$, also bei der Substitution durch die Allylgruppe, fast ideal gleiche Refraktions- und Dispersionsinkremente zwischen acetessigsaurem, allylacetessigsaurem und diallylacetessigsaurem Äthyl. Also auch diese drei Körper sind streng homolog, und da der Diallylacetessigester sicher eine einheitliche Ketoform darstellt, so sind auch sowohl Allylacetessigester als Acetessigester einheitliche Ketoformen.

Wir halten nach alledem den Schluss: dass die primären Acetessigester ebenso wie ihre sekundären und tertiären Alkylsubstitutionsprodukte, und die Kampfocarbonsäureester ebenso wie deren Alkylderivate, obwohl flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur reine, einheitliche Ketoformen darstellen, und keine experimentell nachweisbaren Mengen der tautomeren Enolformen enthalten, für strenge bewiesen. Solange in den exakten Wissenschaften Tatsachen, Mass und Zahl mehr Vertrauen geniessen als auf Analogieschlüsse gegründete Verallgemeinerungen, solange wird der Glaubenssatz: dass alle flüssigen tautomerisierbaren Gebilde unter allen Umständen im Gleichgewichtszustande befindliche Gemenge sein müssten, für nichts weiter zu gelten haben, als eben für ein Dogma.

II. Lösungsmittel.

In der folgenden Tabelle 3a und 3b sind die Konstanten der bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen benutzten Lösungsmittel zusammengestellt. Es ist zu diesen Tabellen nichts weiter zu bemerken, als dass die vorliegenden Bestimmungen mit frühern Messungen an denselben Körpern auf das vollständigste übereinstimmen.

III. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Acetessigesters.

Die nächste Tabelle 4 enthält die Konstanten des in den vorher angeführten neutralen Medien gelösten Acetessigesters.

In der ersten Abteilung, 4a, sind die Prozentgehalte p an gelöstem Ester angegeben, ferner Dichte und Brechungsindizes der Lösungen nebst der Beobachtungstemperatur.

Die zweite Abteilung, 4b, gibt auf der linken Seite die spezifische Refraktion N der Lösungen an. Die rechte Seite enthält die entsprechenden Werte $N_{,,}$ des gelösten Esters, berechnet aus N der Lösungen und $N_{,}$ der zugehörigen Lösungsmittel (Tabelle 3b links, Seite 520). Ferner sind in dieser Abteilung noch die Molfunktionen $N_{,,}.P = M$ des gelösten Acetessigesters verzeichnet.

In Tabelle 4b sind ausser diesen Beobachtungen für die Lösungen des Acetessigesters in neutralen Medien und den hieraus ermittelten Konstanten des Esters selbst, gelöst in eben denselben Medien, noch die Werte für den homogenen, flüssigen, ungelösten Acetessigester, und schliesslich für die Lösungen dieses Esters in konzentriertestem äthylalkoholischem Natriumäthylat, sowie die hieraus sich ergebenden Funktionen für den in dieser Natriumäthylatlösung aufgelösten Acetessigester selbst zum Vergleiche zusammengestellt. Die Beobachtungen für den reinen, homogenen Ester, sowie für die Lösungen desselben in Natriumäthylat sind unserer vorigen Abhandlung[1]) (Tabelle 1b, Seite 3, Tabelle 3b und Tabelle 4, Seite 4) entnommen. Von den Salzlösungen (Lösungen des Acetessigesters in Natriumäthylat) wurde die konzentrierteste zu den Vergleichungen gewählt, weil sie von dem Verdünnungsgrade und der Natur des Mediums (Äthylalkohol) am wenigsten abhängig ist.

Die Ergebnisse der Tabelle 4 (Seite 521) sind ausserordentlich lehrreich. Beschränken wir uns zunächst auf die Betrachtung der Lösungen in den neutralen Medien, so zeigt sich, dass die Refraktionswerte N dieser Lösungen nicht nur von der Konzentration, sondern in weit höherm

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 1 (1905).

Tabelle 3a.

Lösungsmittel.

Nr.		Temperatur t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
				H_α	D	H_β	H_γ
1.	Wasser	12·80	0·99944	1·33162	1·33350	1·33757	1·34090
2.	Methylalkohol	14·50	0·7980	1·32948	1·33118	1·33490	1·33801
3.	Chloroform	18·85	1·4828	1·44322	1·44572	1·45205	1·45727

Tabelle 3b.

Lösungsmittel.

Nr.	Formel	Mol.-Gewicht P	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = M$			Mol-Refraktion berechnet $= M$		
			N_α	N_D	$N_\gamma - N_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	H_2O	18·02	0·2050	0·2061	0·0052	3·695	3·714	0·093	3·712	3·623	0·091
2.	CH_3OH	32·04	0·2553	0·2565	0·0060	8·180	8·218	0·19	8·283	8·226	0·20
3.	$CHCl_3$	119·51	0·1789	0·1797	0·0049	21·38	21·48	0·58	21·51	21·55	0·60

Tabelle 4a. Acetessigester in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.	Acetessigester	Gelöste Substanz in % p	Dichte d_4^t	Temperatur t^0	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
					H_α	D	H_β	H_γ
1.	gelöst in Wasser	6·960 8·895	1·0062 1·0081	13·45 13·35	1·33884 1·34093	1·34076 1·34286	1·34499 1·34715	1·34831 1·35048
2.	gelöst in Methylalkohol	30·20 56·68	0·8562 0·9177	18·90 18·10	1·35138 1·37470	1·35325 1·37664	1·35748 1·38145	1·36103 1·38542
3.	gelöst in Chloroform	22·50 44·61	1·3518 1·2399	17·90 18·70	1·43714 1·43018	1·43970 1·43267	1·44584 1·43876	1·45102 1·44384

Tabelle 4b. Acetessigester in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.	Formel	Mol.-Gewicht P	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			Gelöster Ester $\frac{100N-(100-p)N_,}{p} = N_{,,}$			$N_{,,}.P = M$		
			N_α	N_D	N_γ	$N_{,,\alpha}$	$N_{,,D}$	$N_{,,\gamma}-N_{,,\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
1.	$C_6H_{10}O_3$ in Wasser	130·10	0·20767 0·20844	0·20873 0·20951	0·21291 0·21371	0·2429 0·2434	0·2441 0·2446	0·0059 0·0061	31·61 31·66	31·76 31·82	0·77 0·79
2.	$C_6H_{10}O_3$ in Methylalkohol		0·25219 0·24927	0·25340 0·25042	0·25842 0·25561	0·2450 0·2447	0·2463 0·2458	0·0068 0·0066	31·87 31·83	32·05 31·98	0·89 0·86
3.	$C_6H_{10}O_3$ in Chloroform		0·19385 0·20841	0·19484 0·20946	0·19919 0·21416	0·2454 0·2451	0·2468 0·2464	0·0066 0·0068	31·93 31·89	32·11 32·05	0·90 0·88
4.	$C_6H_{10}O_3$		. . . . . .	homogen	. . . . . .	0·2444	0·2457	0·0067	31·80	31·96	0·87
5.	$C_6H_{10}O_3$ in 12·68%igem Natriumäthylat		0·27129	0·27289	0·28029	0·2720	0·2749	0·0187	35·38	35·77	2·45

Masse noch von der Natur der Medien abhängig sind. Während merkwürdigerweise die Lösungen des Acetessigesters in Wasser und die in Chloroform sehr ähnliche und bei stärkerer Konzentration sogar fast identische optische Funktionen zeigen, sind die Werte der methylalkoholischen Lösungen gänzlich verschieden und weichen um mehr als 30 % ab. Die aus allen diesen sechs Lösungen ermittelten Funktionen des gelösten Acetessigesters sind dagegen praktisch identisch; in bezug auf die Refraktionswerte erreichen die Unterschiede noch nicht 1 % und liegen noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Stärker erscheinen auf den ersten Blick die Unterschiede in bezug auf die Dispersion $N_\gamma - N_\alpha$; aber in Anbetracht der äusserst kleinen Zahlenwerte dieser Differenzen, auf welche die gesamten Versuchsfehler übertragen sind, dürfen auch die Dispersionen als sehr angenähert gleich betrachtet werden. — Das nämliche Bild ergibt sich selbstverständlich in bezug auf die molaren Funktionen M, resp. $M_\gamma - M_\alpha$.

Von fundamentaler Bedeutung ist nun die Tatsache, dass die Konstanten des homogenen flüssigen Acetessigesters, wie sich aus unserer Tabelle 4b ergibt, auf das genaueste übereinstimmen mit den Werten des gelösten Esters; aber nur mit denen des in den neutralen Medien: Wasser, Methylalkohol, Chloroform gelösten Esters. Denn die Funktionen des in einem alkalischen Medium, nämlich in äthylalkoholischem Natriumäthylat gelösten Acetessigesters sind total verschieden. Diese letztern Konstanten sind aber, wie wir wissen, die des enolisierten Esters.

Wir sehen also die Lösungsmittel Wasser, Methylalkohol und Chloroform, welche in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, in der Dielektrizitätskonstante, der latenten Verdampfungswärme, der spezifischen und der Schmelzwärme, im Dissociations- und Ionisationsvermögen und auch in der tautomerisierenden Kraft die denkbar grössten Verschiedenheiten zeigen[1]), auf das optische Verhalten des in diesen Medien gelösten Acetessigesters, bei Konzentrationsunterschieden von ca. 7 bis ca. 57 %, so gut wie gar keinen Einfluss ausüben. Kann man es da noch für möglich halten, dass, nach der Doktrin des Herrn Knorr, der Acetessigester im flüssigen, unvermischten Zustande aus einem im Gleichgewichte befindlichen Gemenge beider tautomerer Formen besteht? Ist es nicht vielmehr im allerhöchsten Grade wahrscheinlich, wenn nicht gewiss, dass in solchem Falle beim Auflösungsvorgange die so gänzlich verschiedenartigen Medialenergien der drei

---

[1]) J. W. Brühl, Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange: Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899).

Lösungsmittel das labile Gleichgewicht zugunsten der einen oder der andern Form verschieben würden? Frühere Untersuchungen[1]) haben ja gezeigt, dass sogar zweifellos einheitliche tautomerisierbare Körper, wenn sie umlagerungsfähig genug sind, auch durch neutrale Medien umgewandelt werden, was durch die Änderung der optischen Funktionen sicher zu erkennen ist. Um wieviel leichter müssten diese Medien erst in einem schon in labilem Gleichgewichte befindlichen Gemenge eine Verschiebung hervorbringen. Nichts dergleichen ist aber bei dem Acetessigester zu bemerken. Denn die optischen Funktionen des unvermischten und die des in Wasser, Methylalkohol oder Chloroform gelösten Acetessigesters sind in jedem beliebigen Verdünnungsgrade fast absolut identisch. — Wo dagegen eine tautomere Umwandlung des Acetessigesters wirklich stattfindet, nämlich bei der Lösung desselben in alkalischen Medien, da wird diese Umwandlung auch durch eine enorme Änderung der optischen Funktionen angezeigt.

Die an den Lösungen des Acetessigesters in neutralen Medien gemachten Erfahrungen bestätigen somit auf das vollkommenste den vorher an der Hand der Homologie begründeten Satz: dass der unvermischte Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur aus einem einheitlichen Körper besteht, und zwar aus der Ketoform. An diesem homogenen desmotropen Zustande des Acetessigesters wird durch Auflösung in neutralen Medien nichts geändert. Dagegen wird eine totale und momentan verlaufende Enolisation durch die Lösung in alkoholischem Natriumäthylat bewirkt, welche Umwandlung sich aber lediglich durch den Einfluss des alkalischen, salzbildenden Natriumäthylats vollzieht; der als neutrales Lösungsmittel dienende Alkohol ist hierbei nachgewiesenermassen ohne jede merkliche Mitwirkung.

IV. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Kampfocarbonsäuremethylesters.

In der folgenden Tabelle 5 sind die Beobachtungen an Lösungen von kampfocarbonsaurem Methyl zusammengestellt, nebst den hieraus abgeleiteten Funktionen des gelösten Esters. Da die Kampfocarbonsäureester in Wasser zu wenig löslich sind, wurden von neutralen Medien nur Methylalkohol und Chloroform benutzt, welche auch bei dem Acetessigester zur Anwendung gekommen waren.

---

[1]) J. W. Brühl, loc. cit., und: Über tautomere Umwandlungen in Lösungen, a. a. O. **34**, 31 (1900).

Tabelle 5a. Kampfocarbonsaures Methyl in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.	Kampfocarbonsaures Methyl	Gelöste Substanz in % p	Dichte d_4^t	Temperatur t^0	Brechungsindizes n bei der Temperatur t^0			
					H_α	D	H_β	H_γ
1.	gelöst in Methylalkohol	27·20	0·8589	19·40	1·36057	1·36228	1·36662	1·37011
		47·89	0·9150	19·40	1·38908	1·39093	1·39570	1·39956
2.	gelöst in Chloroform	20·28	1·3869	17·90	1·45501	1·45749	1·46386	1·46903
		33·69	1·3271	16·90	1·46122	1·46375	1·47015	1·47535

Tabelle 5b. Kampfocarbonsaures Methyl in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.	Formel	Mol.-Gewicht P	Lösung $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$			Gelöster Ester $\frac{100N-(100-p)N_,}{p} = N_{,,}$			$N_{,,}.P = M$		
			N_α	N_D	N_γ	$N_{,,\alpha}$	$N_{,,D}$	$N_{,,\gamma}-N_{,,\alpha}$	M_α	M_D	$M_\gamma-M_\alpha$
1.	$C_{12}H_{18}O_3$ in Methylalkohol	210·18	0·25732	0·25841	0·26341	0·2627	0·2635	0·0064	55·22	55·39	1·35
			0·25853	0·25962	0·26469	0·2621	0·2630	0·0063	55·08	55·29	1·33
2.	$C_{12}H_{18}O_3$ in Chloroform		0·19563	1·19655	0·20081	0·2615	0·2626	0·0063	54·97	55·20	1·33
			0·20685	0·20783	0·21228	0·2619	0·2631	0·0065	55·06	55·31	1·35
3.	$C_{12}H_{18}O_3$		. . . . . . homogen			0·2608	0·2619	0·0064	54·82	55·05	1·34
4.	$C_{12}H_{18}O_3$ in 12·35%igem Natriummethylat		0·25812	0·25962	0·26738	0·2822	0·2843	0·0155	59·31	59·76	3·26

Die Tabelle 5a gibt wieder den Prozentgehalt an gelöstem Ester an, sowie die bei der Temperatur t bestimmten Dichten und Brechungsindizes der Lösungen.

Die Tabelle 5b enthält links die Konstanten N der Lösung, rechts die Konstanten $N_{,,}$ und M des gelösten Esters. Als Serie 3 sind die Funktionen des homogenen, unvermischten Esters angeführt und als vierte Serie die Funktionen der Lösungen dieses Esters in konzentriertestem, methylalkoholischem Natriummethylat, sowie die hieraus ermittelten Funktionen des gelösten, salzbildenden Esters. Die Beobachtungsdaten der dritten und vierten Serie sind unserer ersten Abhandlung[1]) entnommen, und zwar den Tabellen 1b (Seite 9), 4b (Seite 14) und 5 (Seite 17).

Bei der Besprechung, der in dieser Tabelle 5 enthaltenen Resultate, können wir uns kurz fassen, denn die Versuche mit dem hier vorliegenden Kampfocarbonsäureester führen in allem wesentlichen zu denselben Ergebnissen wie die oben erörterten Beobachtungen mit dem Acetessigester.

Wir sehen wieder die spezifische Refraktion N der Lösungen in Methylalkohol und in Chloroform von sehr verschiedenem Zahlenwerte, dagegen wieder fast identische Konstanten für den in diesen Medien **gelösten Ester** selbst. Und auch hier zeigen sich nur sehr geringe Unterschiede gegenüber den Funktionen des homogenen, unvermischten Esters, welche noch nicht 1 % erreichen und die Versuchsfehler nicht überschreiten. Auch die völlige Gleichheit der so sehr empfindlichen Dispersion lehrt, dass in der chemischen Beschaffenheit — dem desmotropen Zustande — des homogenen und des in neutralen Medien gelösten Kampfocarbonsäureesters gar keine Verschiedenheit besteht.

Die Lösungen des Esters in methylalkoholischem Natriummethylat (vierte Serie) ergeben fast gleiche oder sehr annähernde Werte N wie die Lösungen in reinem Methylalkohol. Aber ganz anders sind die hieraus abgeleiteten Konstanten $N_{,,}$, resp. M des gelösten Esters, und zwar sind diese letztern wieder viel, in bezug auf die Dispersion, kolossal viel grösser.

Schritt für Schritt begegnen wir also bei dem Kampfocarbonsäureester denselben Verhältnissen wie bei dem Acetessigester. Der erstere entspricht den sekundären, monalkylierten Acetessigestern (Äthylacetessigester usw.) und ist wie diese unter ganz bestimmten Umständen tautomerisierbar. Aber eine solche Umlagerung erfolgt nicht durch neutrale Medien, und die primären Acetessigester wie auch ihre sekun-

[1]) J. W. Brühl und H. Schröder, Diese Zeitschr. **50**, 1 (1904).

dären Alkylderivate, und die diesen entsprechenden Kampfocarbonsäureester sind sowohl im unvermischten flüssigen Zustande, wie auch gelöst in neutralen Medien reine, homogene Ketoformen. Durch Auflösung in alkoholischen Natriumalkoholaten erfolgt dagegen bei den sekundären Acetessig- und Kampfocarbonsäureestern, wie bei den primären Acetessigstern eine unmessbar rasch verlaufende und vollständige Umwandlung des Esters, welcher Enolisationsvorgang in allen Fällen völlig unabhängig ist von der Natur und Konzentration des neutralen Lösungsmittels (Alkohols usw.) und ausschliesslich dem Einfluss des alkalischen Bestandteils der Alkoholatlösung, dem salzbildenden Natriummethylat, -äthylat u. dergl. entspringt.

Nach alledem sind also sowohl die primären Acetessigester, als auch ihre sekundären monalkylierten Derivate und die diesen analogen Kampfocarbonsäureester im unvermischten Zustande, wie auch gelöst in neutralen Medien, reine, homogene Ketoformen, und nicht weniger einheitliche Verbindungen als Wasser, Methylalkohol oder Chloroform.

Es mag hier auch noch daran erinnert werden, dass das elektrolytische Verhalten der primären und der alkylierten sekundären Acetessigester ebenfalls durchaus gegen die Anwesenheit der Enolform spricht. Denn diejenigen tautomerisierbaren Gebilde, welche unzweifelhaft die Enolgruppe enthalten, wie z. B. das Acetylaceton usw., sind in wässeriger Lösung, wie M. J. Guinchant[1]) gezeigt hat, Elektrolyte, während Acetessigester und Äthylacetessigester nach demselben Beobachter[2]) und nach den frühern Versuchen von P. Walden[3]) in wässerigen Lösungen keine merkliche elektrische Leitfähigkeit zeigen. Jedenfalls sind auch die Kampfocarbonsäureester, welche in Wasser sehr schwer löslich sind, nach ihrem gesamten physikalischen und chemischen Verhalten auch in andern neutralen Medien, z. B. in Methylalkohol, Nichtleiter.

Dass auch die chemischen Eigenschaften des Acetessigesters gegen jede Beimengung der Enolform zu deuten sind, ist schon längst von Claisen und von v. Pechmann ausgesprochen worden. Namentlich ist hier die Einwirkung von reinem Essigsäureanhydrid bezeichnend, wobei nach v. Pechmann[4]) keine Acetylierung am Sauerstoff erfolgt, welche doch zu erwarten wäre, wenn dem ketoförmigen Acetessigester

---

[1]) Compt. rend. **120**, 1220 (1895).
[2]) Loc. cit.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2030 (1891).
[4]) Lieb. Ann. **278**, 223 (1804). — Vgl. auch Dieckmann, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3371—3372 (1904).

auch nur Spuren von Enolform beigemengt sein würden. Denn diese sollte durch Acylierung entfernt und zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes immer wieder neues Enol gebildet werden, so lange, bis allmählich aller Acetessigester in das bekannte enolförmige *O*-Acetat übergeführt sein würde. Es bildet sich aber tatsächlich keine sicher identifizierbare Menge davon. Dagegen liefern unzweifelhafte Enole, wie z. B. Oxymethylenverbindungen oder Phenole, mit reinem Essigsäureanhydrid die *O*-Acetylderivate mit grösster Leichtigkeit[1]). Ebensowenig deuten die chemischen Eigenschaften der Kampfocarbonsäureester auf die Anwesenheit auch nur spurenweiser Mengen der Enolform hin.

V. Über die chemischen Desmotropiediagnostica und insbesondere das Eisenchlorid.

Dass die üblichen chemischen Keton- und Aldehydreagenzien, wie Hydrazine, Hydroxylamin, Bisulfite usw. einerseits, und die Hydroxylreagenzien, wie Acylhaloide, Phenylisocyanat usw. anderseits über den desmotropen Zustand eines tautomerisierbaren Gebildes keine stets zuverlässige Auskunft geben können, wird jetzt wohl von den Kennern des Tautomeriegebietes ziemlich allgemein anerkannt. Denn es ist ja oft genug nachgewiesen worden, dass ein und dieselbe tautomerisierbare Verbindung sich sowohl mit der ersten, wie mit der zweiten Art von Reagenzien vollständig umzusetzen vermag. Die chemischen Reagenzien sind hiernach befähigt, sich unter geeigneten Umständen aus einem labilen, umlagerungsfähigen Gebilde diejenige desmotrope Form herzustellen, welcher sie ad hoc, d. h. zum Zwecke der betreffenden chemischen Umsetzung bedürfen. Wenn schon neutrale Lösungsmittel nachgewiesenermassen Ketoformen in Enolformen und Enolformen in Ketoformen umzuwandeln imstande sind, so ist es nicht wunderbar, dass ein Ketonreagens sich aus einem leicht umwandlungsfähigen Enol ein Keton schafft, und ein Enolreagens sich ebenso aus einem labilen Keton ein Enol bildet. Als Desmotropiediagnostica können also solche Reagenzien nur mit Vorsicht gebraucht werden, und nie können sie allein zur sichern Entscheidung von Tautomerieproblemen hinreichen.

Auch die Säureeigenschaft ist ein nichts weniger als sicheres Kennzeichen. Denn es gibt Enole, wie z. B. manche Oxymethylenverbindungen, welche so starke Säuren sind, dass sie sich scharf titrieren

---

[1]) L. Claisen, Bayer. Akad. Ber. **20**, 455. 463 (1890). — Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1776 (1892). — Lieb. Ann. **281**, 311 (1894). — Vgl. auch Dieckmann, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3370 (1904).

lassen, Soda zerlegen und sogar aus den Acetaten Essigsäure austreiben, und andere Enole, z. B. die homologen Oxyalkylidenverbindungen[1], welche sich selbst in den konzentriertesten Alkalilaugen nur in ganz geringer Menge lösen, und deren Lösungen durch Wasser fast völlig hydrolytisch gespalten werden. Anderseits zeigen auch unzweifelhaft reine Ketoformen, wie eben die hier behandelten primären und sekundär substituierten Acetessigester und die Kampfocarbonsäureester saure, wenn auch nur schwach saure Eigenschaften, denn obwohl sie keine messbare elektrische Leitfähigkeit aufweisen, röten sie doch feuchtes Lackmuspapier augenblicklich und intensiv.

Das Reagens, welches sich aber bisher der allgemeinsten Anerkennung als diagnostisches Mittel erfreute, ist das Eisenchlorid, und auch wir können uns von der Schuld, es überschätzt zu haben, nicht freisprechen.

Da die Farbreaktionen, welche Eisenchlorid mit unzweifelhaften Enolen liefert, beim Zusammentreffen dieser Reagenzien augenblicklich entstehen, so wurde man zu der Annahme verleitet, dass in den Fällen solcher mit unmessbarer Geschwindigkeit stattfindenden Farberscheinungen auch immer Enolformen vorliegen.

Und doch sind bereits einige Beispiele bekannt, welche die Zuverlässigkeit des Eisenchlorids als Enolreagens in Frage zu stellen geeignet sind. L. Knorr[2]) hat nämlich ein Enol aufgefunden, welches durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, und der eine von uns[3]) hat fast gleichzeitig gezeigt, dass ein tautomerisierbarer Körper, welcher die Eisenchloridreaktion nicht momentan liefert, nämlich der feste β-Formylphenylessigester, den sein Entdecker W. Wislicenus[4]) für eine Aldoform hielt, sicher keine solche ist, sondern am wahrscheinlichsten auch ein Enol.

Man könnte nun zwar immer noch an der Ansicht festhalten, dass, wo die Eisenchloridreaktion positive Befunde ergibt, also momentan eintretende Farberscheinungen, Enolformen vorliegen. Und in diesen Fehlschluss sind schon viele Forscher verfallen. Man hat auf Grund dieser Farbenreaktion u. a. auch die primären Acetessigester und ihre sekundären monalkylierten Derivate als Enole oder wenigstens als Gemenge von Enol- und Ketoformen ausgegeben, und der eine von uns hat für die Kampfocarbonsäureester, gelöst in gewissen Arten von Medien,

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 761 (1904).
[2]) Lieb. Ann. **306**, 376 (1899).
[3]) J. W. Brühl, Diese Zeitschr. **30**, 56 (1899); **34**, 46ff. (1900).
[4]) Lieb. Ann. **291**, 147ff. (1896).

nämlich in Methyl- und Äthylalkohol, eine gleich irrige Annahme ausgesprochen.

Die Kampfocarbonsäureester liefern nämlich, wenn sie sich in Benzol oder andern schlecht dissociierenden Medien gelöst befinden, mit benzolischer Eisenchloridlösung keine Farbreaktion. In Methyl- oder Äthylalkohol gelöst, geben dagegen alle Kampfocarbonsäureester prachtvolle Färbungen sowohl mit wässerigem, als auch mit methyl- oder äthylalkoholischem Eisenchlorid. Daraus wurde dann geschlossen, dass diese Ester, in schlecht dissociierenden Medien gelöst, gerade so wie im homogenen Zustande, reine Ketoformen bilden, dagegen in methyl- oder äthylalkoholischen Lösungen die Enolform enthalten[1]).

Jetzt, wo durch die vorstehend mitgeteilten Versuche der Nachweis erbracht worden ist, dass sowohl Acetessigester, als auch Kampfocarbonsäureester nicht nur gelöst in dem sehr schlecht dissociierenden Chloroform, sondern auch in dem gut dissociierenden Methylalkohol, ja sogar in wässerigen Lösungen genau so einheitlich und ketoförmig sind wie im unvermischten Zustande, jetzt ist die frühere Annahme nicht mehr haltbar. Denn da der desmotrope Zustand dieser Ester nach ihrem optischen Verhalten von der dissociierenden Kraft der neutralen Lösungsmittel unabhängig ist, und in allen Fällen die reine Ketoform erhalten bleibt, so kann für das Eintreten oder für das Versagen der Eisenchloridreaktion nicht die desmotrope Form des gelösten tautomerisierbaren Körpers, und nicht die etwaige Anwesenheit fertig gebildeten Enols in diesen Lösungen das Entscheidende sein. Vielmehr geht nach der jetzigen Erweiterung unserer Kenntnisse aus dem gesamten Tatsachenmaterial — den Farbreaktionen mit Eisenchlorid und den optischen Beobachtungen — mit Bestimmtheit hervor, dass die genannten Lösungsmittel zunächst nicht auf den tautomerisierbaren Körper, sondern auf das Eisenchlorid in verschiedener Weise einwirken und dieses in einem Falle zu Farbreaktionen befähigen, im andern nicht befähigen.

Die Vorgänge sind so zu erklären, dass wässerige oder methyl-, resp. äthylalkoholische Lösungen das Eisenchlorid dissociieren (hydrolysieren, alkoholysieren, ionisieren), und es in diesem Zustande erst befähigen, auf die ketoförmigen, aber tautomerisierbaren Kampfocarbonsäureester einzuwirken, sie zuvörderst zur Enolisation und dann zur Salzbildung zu veranlassen. Es ist klar, dass bei derartigen Umsetzungen sowohl die spezifische Natur des gelösten tautomerisierbaren Gebildes, der Grad seiner Labilität, als auch die spezifische Natur der Lösungsmittels und

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 672 (1903).

sein Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr in Betracht kommen müssen. Manche tautomerisierbaren Gebilde werden stark dissociierender Medien und stark dissociierten Eisenchlorids bedürfen, andere wieder werden sich schon innerhalb schwach dissociierender Lösungsmittel unter dem Einfluss wenig dissociierten Eisenchlorids umlagern können. Die Kampfocarbonsäureester gehören zu der erstgenannten Art. Denn in dem schlecht dissociierenden Benzol gelöst, sind sie gegen benzolisches Eisenchlorid völlig indifferent[1]).

Aber selbst in methyl- oder äthylalkoholischen Lösungen ist die Farbenreaktion bei den Kampfocarbonsäureestern, wie eine aufmerksame Beobachtung ergibt, keine ganz momentan eintretende, sondern sie erfordert Zeit, wenn auch eine unmessbar kurze Zeit. Denn fügt man zu der Lösung eines Kampfocarbonsäureesters in Methyl- oder Äthylalkohol auf einmal eine kleine Menge in denselben Medien gelösten wasserfreien Eisenchlorids, so sieht man nicht sofort die charakteristische tief saphiroder indigblaue Färbung auftreten, sondern die Flüssigkeit wird zunächst nur gelblich, dann grün und erst binnen einiger Sekunden grünblau. Diese in absolut alkoholischen Lösungen ganz beständige Färbung geht erst auf Zusatz des besser dissociierenden Wassers in die tiefblaue Endfärbung über[2]). Benutzt man von vornherein anstatt einer alkoholischen eine wässerige Eisenchloridlösung, so finden genau dieselben Farbwandlungen statt, und es dauert ungefähr eine Minute, bis die endgültige reine Blaufärbung entwickelt ist[3]).

Dieser Vorgang bei der Eisenchloridreaktion entspricht offenbar der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Kampfocarbonsäureester und auf tautomerisierbare Ketoformen überhaupt. Dieselben werden infolge des Einflusses des stark alkalischen Mediums zuerst katalytisch enolisiert und hierdurch zur Salzbildung befähigt, welche beiden Stadien: katalytische Umlagerung und Salzbildung hier in unmessbar kurzer Zeit durchlaufen werden. Auch das Eisenchlorid enolisiert zunächst die in neutralen Medien gelöste Ketoform, um sie zur Bildung eines Eisensalzes zu befähigen. Und hier können sich die beiden Phasen des Vorganges, je nach Labilität des betreffenden tautomerisierbaren Gebildes, der Medialenergie des Lösungsmittels und dem Dissociationsgrade des Eisenchlorids, ebenfalls momentan abspielen, oder eine merkliche, wenn auch nicht messbare, oder aber auch eine längere Zeit in Anspruch nehmen. Gerade bei den Kampfocarbonsäureestern war dies sehr deutlich erkenn-

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 671 (1903).
[2]) J. W. Brühl, loc. cit.
[3]) J. W. Brühl, a. a. O. **35,** 3511 (1902).

bar. Die in absolut alkoholischen Lösungen mit merklichem Zeitverbrauch auftretenden grünen und grünblauen Farbtöne entsprechen wahrscheinlich den Eisensalzen $RFeCl_2$ und R_2FeCl, während die in Gegenwart von Wasser entstehende tiefblaue Endfärbung wohl dem aus völlig dissociierten Eisenchlorid entstehenden Salze R_3Fe zuzuschreiben sein dürfte. In Benzollösung liefert das garnicht dissociierte Eisenchlorid keine Farbreaktion, weil es in diesem wenig aktiven Zustande ebenso wie das energiearme Medium die zur Enolisierung der Kampfocarbonsäureester hinreichende katalytische Kraft nicht besitzt. Wird aber in dieser selben Benzollösung das Stadium der Enolisierung auf irgend einem andern Wege herbeigeführt, z. B. durch Eintragung von metallischem Natrium, so genügt dann auch schon die geringe Aktivität des nicht dissociierten, benzolischen Eisenchlorids, um eine momentane Umsetzung und Bildung des tiefblauen Eisensalzes R_3Fe herbeizuführen[1]).

Die Wirkungen der salzbildenden Natriumalkoholate und des salzbildenden Eisenchlorids auf tautomerisierbare Ketoformen sind also im Prinzip völlig gleich; verschieden ist nur der Grad der Reaktionsfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit. Wie der rein chemische Vorgang der Bildung eines Alkalisalzes aus einem tautomerisierbaren Körper noch durchaus nichts sicheres darüber aussagen kann, ob dieser Körper im ungelösten Zustande, oder in neutralen Medien gelöst, die Ketoform oder die Enolform besitzt, so kann auch die Bildung eines gefärbten Eisensalzes hierüber nicht ohne weiteres entscheiden. Denn in einem wie im andern Falle kann die zur Salzbildung erforderliche Enolform durch das Reagens selbst erst hergestellt worden sein. Ebensowenig gestattet das Ausbleiben der Eisenchloridfärbung einen bestimmten Schluss. Denn zwar können nicht tautomerisierbare ketoförmige Derivate, wie z. B. Diäthylacetessigester oder Äthylkampfocarbonsäureester niemals Salze bilden, und daher auch keine Farbreaktion mit Eisenchlorid liefern, aber auch tautomerisierbare und enolförmige Gebilde sind in manchen Fällen (siehe oben), sei es nun wegen ihrer geringen Acidität oder aus irgend welchen andern Gründen, zur Bildung von Salzen und insbesondere Eisensalzen nicht disponiert.

Und so kommen wir denn zu dem endgültigen Resultate, dass das Eisenchlorid, da es sowohl mit notorischen Ketoformen reagiert, als auch mit notorischen Enolformen nicht reagiert, ebensowenig wie irgend ein anderes Reagens ein zuverlässiges Diagnostikum auf desmotrope Formen darstellt.

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 672 (1903).

Wir haben im vorstehenden zum ersten Male eine eingehende Analyse der so viel benutzten Eisenchloridreaktion gegeben, welche so oft zu Trugschlüssen geführt hat, weil sie eben bisher noch niemals in ihrem Wesen genau studiert und namentlich niemals zugleich mit den physikalischen Eigenschaften des Beobachtungsmaterials untersucht worden ist. Der heuristische Wert dieser so wichtigen Reaktion wird durch das Vorstehende natürlich in keiner Weise gemindert, sondern, da ihre wahre Bedeutung erkannt ist, eher gemehrt. Das Eisenchlorid wird hinfort als ein wenn auch nicht unfehlbares Reagens auf Tautomerisierbarkeit und Enolisationsfähigkeit zu gelten haben, aber nicht mehr als spezifisches und allgemein anwendbares Reagens auf fertig vorliegende Enolformen betrachtet werden dürfen.

VI. Ergebnisse.

1. Durch Vergleichung der optischen Funktionen der reinen, flüssigen Dialkylacetessigester und Alkylkampfocarbonsäureester — welche nicht umlagerungsfähige (untautomerisierbare) Ketoformen darstellen — mit den Funktionen der tautomerisierbaren Acetessigester, Monalkylacetessigester und Kampfocarbonsäureester wurde die absolute Homologie aller der betreffenden Derivate der Acetessigsäure, resp. Kampfocarbonsäure, also auch die völlige Identität ihrer desmotropen Form, festgestellt. Alle die eben genannten tautomerisierbaren Ester sind demnach, obwohl flüssig, ebenso reine und einheitliche Ketoformen wie ihre nicht tautomerisierbaren Homologen. — Die Ansicht, dass tautomerisierbare Gebilde, wenn flüssig, stets aus im Gleichgewichtszustande befindlichen Gemengen der Keto- und der Enolform bestehen müssten, ist damit ein für allemal widerlegt.

2. Es wurden verschieden konzentrierte Lösungen des Acetessigesters in Wasser, in Methylalkohol und in Chloroform — also in sehr gut, in mässig und in ganz schlecht dissociierenden Medien — optisch untersucht. Hierbei ergab sich, dass der Acetessigester in allen diesen so verschiedenartigen Lösungsmitteln fast vollkommen gleiche Refraktions-, resp. Dispersionswerte besitzt, und zwar die nämlichen, welche ihm auch im homogenen, ungelösten Zustande zukommen. Also auch in Lösungen in neutralen Medien besteht der Acetessigester aus der reinen Ketoform, ohne irgend welche Andeutung, dass er etwa in wässerigen Lösungen, was am ehesten zu erwarten gewesen wäre, mehr enolförmige (optisch energiereichere) Mole gebildet hätte als in Chloroformlösung oder in methylalkoholischer Lösung. Denn gerade die wäs-

serigen Lösungen ergaben die geringsten, die chloroformischen die höchsten Konstanten; die Abweichungen sind aber in allen Fällen so unerheblich, dass sie, noch völlig in den Grenzen der Versuchsfehler liegend, zu keinerlei Schlüssen über tautomere Umwandlungen berechtigen. — Dass solche in der Tat innerhalb neutraler Medien gar nicht stattfinden, ergibt sich in frappantester Weise aus den optischen Funktionen des wirklich umgewandelten, enolisierten Acetessigesters in seinen Lösungen in alkoholischem Natriumäthylat. Die Funktionen sind hier so total verschieden und namentlich in bezug auf die Dispersion so enorm viel grösser, dass hierdurch jegliche Beimengung von Enolform in den Lösungen des Acetessigesters in neutralen Medien, welche optisch sicher zu erkennen gewesen wäre, ausgeschlossen wird.

3. Ganz so wie der Acetessigester verhält sich auch der den sekundären, monalkylierten Acetessigestern entsprechende *Kampfocarbonsäuremethylester*. Gelöst in neutralen Medien und in verschiedenen Konzentrationen zeigt er praktisch durchaus gleiche optische Konstanten, welche wieder mit denen des reinen, ungelösten Esters identisch sind. Und auch hier erweisen sich die Funktionen des tatsächlich enolisierten, nämlich des in methylalkoholischem Natriummethylat gelösten Esters ganz ausserordentlich verschieden und sehr viel grösser als die Funktionen des homogen flüssigen oder des in neutralen Medien gelösten Esters.

Weder die Acetessigester, noch die den monalkylierten Acetessigestern analogen Kampfocarbonsäureester ändern also durch die Auflösung in den verschiedenartigsten neutralen Medien und in sehr wechselnden Verdünnungen ihre desmotrope Form bei gewöhnlicher Temperatur. Die bei der Salzbildung mittels Alkoholatlösungen momentan erfolgende Enolisierung dieser Ester findet somit lediglich durch den Einfluss des salzbildenden Bestandteils der alkalischen Lösung statt und ist völlig unabhängig von der Natur des neutralen Lösungsmittels.

4. Es wurde nachgewiesen, dass es kein chemisches Reagens gibt, welches als zuverlässiges Diagnostikum auf die eine oder die andere desmotrope Form eines tautomerisierbaren Körpers gelten könnte. Denn gerade so wie sich aus den unzweifelhaft ketoförmigen Acetessigestern und Kampfocarbonsäureestern das Reagens Natriumalkoholat erst die zur Salzbildung erforderliche Enolform dieser Ester katalytisch erzeugt, können dies auch andere Hydroxyl- oder Enolreagenzien tun, indem sie sich die zu der betreffenden Umsetzung geeignete Enolform ad hoc herstellen. Und dem entsprechend vermögen auch Keton- und Aldehydreagenzien aus vorliegenden umwandlungsfähigen Enolen die tautomere Keto- oder Aldoform zu bilden. — Insbesondere das wichtigste Tauto-

meriereagens, das Eisenchlorid, unterscheidet sich in der erwähnten Eigenschaft in nichts wesentlichem von den andern Reagenzien.

Eine Vergleichung der optischen Eigenschaften der Lösungen tautomerisierbarer Ketoformen in neutralen Medien mit den Eisenchloridreaktionen dieser Lösungen ergab speziell bei den am genauesten studierten Kampfocarbonsäureestern die Unzuverlässigkeit dieser Reaktionen. Denn in alkoholischen Medien gelöst, liefern diese Ester mit Eisenchlorid die charakteristischen Farbreaktionen der Enole, in nicht dissociierenden Medien bleibt dagegen diese Reaktion aus, obwohl die Lösungen zufolge der optischen Analyse in einem wie im andern Falle die reine Ketoform und gar keine Enolform enthalten. Die eingehende Untersuchung der Eisenchloridreaktion hat gerade hier bei den Kampfocarbonsäureestern den Vorgang bei der Eisenchloridreaktion erst eigentlich ganz aufgeklärt. Es folgt aus den betreffenden Beobachtungen, dass auch das Eisenchlorid die zur Farberscheinung (Eisensalzbildung) erforderliche Enolform sich aus Ketoformen katalytisch erst selbst zu erzeugen vermag, dass es aber hierzu nicht unter allen Umständen gleich befähigt ist. Je nach dem Grade der Labilität des tautomerisierbaren Objekts und der Medialenergie des betreffenden Lösungsmittels muss das Eisenchlorid mehr oder weniger aktiviert, nämlich dissociiert werden. Wo dem Eisenchlorid die Aufgabe zufällt, verhältnismässig stabile ketoförmige Gebilde zu enolisieren, wie gerade die Kampfocarbonsäureester, da kommt die Farbreaktion nur in den gut dissociierenden, wässerigen oder alkoholischen Lösungsmitteln zustande und versagt in den schlecht dissociierenden, z. B. benzolischen Lösungen. Aber auch in diesen, also mit undissociiertem Eisenchlorid, vollzieht sie sich, wenn eine Enolisation, z. B. durch Natrium, eingeleitet wird. Bei leichter als die Kampfocarbonsäureester umlagerungsfähigen Ketoformen wird die Reaktion daher unter Umständen auch mittels nicht oder wenig dissociiertem Eisenchlorid, also in schwach dissociierenden Lösungsmitteln auftreten können.

Da das Eisenchlorid ebenso wie alle andern Tautomeriereagenzien imstande ist, sich die ihm entsprechende Enolform aus reinen Ketoformen katalytisch herzustellen, da es ferner in manchen Fällen aus notorischen Enolen Eisensalze zu bilden nicht geneigt ist, so kann es auch ebensowenig als zuverlässiges diagnostisches Mittel auf vorliegende, fertig gebildete Enolformen gelten. Dagegen ist und bleibt es ein schätzbares, wenn auch nicht untrügliches heuristisches Hilfsmittel zur Konstatierung von Umwandlungsvorgängen und zur Auffindung tautomerisierbarer Körper.

VII. Nachschrift von J. W. Brühl:

Über die Desmotropie der Oxytriazole von Dimroth.

Eine vor kurzem erschienene Abhandlung von Herrn Otto Dimroth: „Über desmotrope Verbindungen“[1]), gibt mir Veranlassung zu folgenden Bemerkungen.

Herr Dimroth sagt[2]) unter ausdrücklicher Bezugnahme auf meine frühern Untersuchungen über die Tautomerisation der Mesityloxydoxalsäureester[3]), indem er diesen Versuchen seine eigenen analytischen Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit bei Triazolderivaten gegenüber stellt: es ist jetzt „die Ansicht widerlegt, dass den physikalischen Hilfsmitteln ein Vorrang bei der quantitativen Bestimmung desmotropisomerer Formen“ (gegenüber chemisch analytischen Hilfsmitteln) „einzuräumen ist“.

Ich muss zunächst Verwahrung dagegen einlegen, jemals eine ähnliche Behauptung aufgestellt zu haben. Allerdings habe ich bei den Mesityloxydoxalsäureestern gezeigt und dies auch ausgesprochen, dass tautomere Umwandlungen in Lösungen, selbst wo sie sich ganz langsam vollziehen, optisch mit Sicherheit festzustellen, zu verfolgen und auch dem Grade nach zu schätzen sind, was damals zum ersten Male gelungen und durch keine andere Methode zu erreichen war. Was zu jener Zeit (vor bald sechs Jahren) für die Mesityloxydoxalsäureester mit vollem Rechte gesagt werden durfte, das ist auch heute noch für diese Körper und solche von ähnlichem Typus durchaus zutreffend. Denn in solchen Fällen ist das jetzt von Dimroth bei der Umlagerung von gewissen Triazolderivaten benutzte titrimetrische Verfahren unbrauchbar. Ob man aber chemisch-analytische Methoden zur quantitativen Bestimmung tautomerer Umlagerungen dereinst werde heranziehen können oder nicht, darüber habe ich mich überhaupt nie geäussert, und ich fühle auch gegenwärtig keinen Beruf zu derartigen Prophezeihungen.

Herr Dimroth hat nun in einem speziellen Falle, nämlich bei einem Triazolderivat, die jodometrische Bestimmung des Säuretiters nach Mohr dazu benutzen können, die Umwandlung des sauern Körpers in einen isomeren neutralen zu messen. Hat er damit eine neue *Methode* zum Studium der Tautomerieerscheinungen geschaffen? Meines Dafürhaltens hat er das nicht. Denn eine „Methode“ nennt man ein allge-

---

[1]) Lieb. Ann. **335,** 1 (1904).
[2]) Loc. cit. S. 20.
[3]) Diese Zeitschr. **30,** 1 (1899).

meiner anwendbares Verfahren, nicht aber die Anwendung eines analytischen Hilfsmittels, oder irgend eines andern, auf einen einzelnen Fall oder vielleicht auf wenige analoge Fälle. Es ist längst bekannt, dass sich gewisse desmotrope Verbindungen von saurem Charakter titrieren lassen; ein glücklicher Zufall hat nun Herrn Dimroth einen Körper dieser Art in die Hand gespielt, welcher eine so starke Säure ist, dass er sich, wie die Mineralsäuren, nicht nur alkalimetrisch, sondern auch jodometrisch, also mit neutralen Reagenzien titrieren lässt, welche nicht an und für sich, wie die Alkalien, eine Umlagerung hervorrufen. Herr Dimroth muss aber selbst zugeben, dass diese jodometrische Messung des Umlagerungsvorganges beschränkt ist auf desmotrope Körper von ganz exzeptioneller Säurestärke, wie sie bisher bei Enolen noch nie beobachtet worden sind und unter den tautomerisierbaren Körpern wohl seltene Ausnahmen bleiben dürften.

Die von mir eingeführte optische Methode, welche Herr Dimroth der von ihm benutzten jodometrischen Titrierung gegenüber stellt, scheint mir nun einige Vorzüge zu besitzen, welche dem Titrierverfahren abgehen, und die hervorzuheben hier nützlich sein dürfte.

Zunächst ist die optische Methode der Untersuchung tautomerer Wandlungen eine ganz allgemeine, sie beschränkt sich nicht auf Säuren, sondern ist ebenso für Basen und Neutralkörper anwendbar — und für beliebige Lösungsmittel, sowohl neutrale, als auch basische oder saure. Sie ist aber nicht nur unabhängig von dieser Art chemischer Reaktion der gelösten und der lösenden Stoffe, sondern auch von ihrem sonstigen Charakter, und für jegliche Art von Umlagerung brauchbar. Die so mannigfaltigen Tautomerieerscheinungen können aber nicht an einem desmotropen Paare erschöpfend studiert werden, auch nicht an einigen ähnlichen, mag die Reaktionsgeschwindigkeit noch so genau bestimmt werden, sondern es bedarf hierzu vor allem eines umfangreichen und auf die verschiedensten Klassen von Verbindungen sich erstreckenden Beobachtungsmaterials. Zu diesem Zwecke ist aber eine allgemein anwendbare Methode, wie eben die optische, erforderlich, und dieselbe ist daher dazu berufen, in dem wichtigen Gebiete der Chemie der tautomeren Umwandlungen noch die wertvollsten Dienste zu leisten. Es ist auch ein Irrtum, dass die optische Methode, wie Herr Dimroth anzunehmen scheint, einer genauen, quantitativen Messung nicht zugänglich wäre. Ich habe sogar schon den Weg angegeben[1]), auf welchem die Reaktionsgeschwindigkeit auf optischem Wege zu bestimmen sein wird. Zu jener Zeit war aber noch dringenderes zu erledigen,

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 33 (1899).

als die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten, nämlich überhaupt erst den Zusammenhang zwischen der tautomerisierenden Kraft der Medien und ihren andern Eigenschaften aufzuklären, und dieser Hauptzweck der damaligen Untersuchung ist auch ohne zahlenmässige Messung der Reaktionsgeschwindigkeit befriedigend erreicht worden[1]).

Einer sehr wertvollen Eigenschaft der optischen Methode der Untersuchung tautomerer Umwandlungserscheinungen ist aber hier noch zu gedenken: nämlich ihrer Eignung zur Konstitutionsbestimmung, indem sie direkte und wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der stattfindenden Art des Bindungswechsels liefert. Dessen ist die jodometrische oder irgend welche andere Messung der blossen Reaktionsgeschwindigkeit von Umlagerungen vor der Hand überhaupt nicht fähig.

Hr. Dimroth nimmt freilich ohne weiteres an, dass er durch den titrimetrischen Nachweis der Abnahme der Säurestärke des einen Triazolisomeren bei der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel die Umwandlung einer Enolform in eine Ketoform nachgewiesen habe. Allein mit dieser Auffassung kann ich mich nicht einverstanden erklären.

Dass dem *neutralen* Phenyloxytriazolcarbonsäureester die ihm von Dimroth zugeschriebene Konstitution zukommt, halte ich allerdings auch für genügend sichergestellt, aber die Annahme, dass das *saure* desmotrop Isomere die Enolform darstellt:

---

[1]) Ich möchte bei dieser Gelegenheit auch der Legende entgegentreten, dass „in erster Linie die Anregung zum Studium der Wirkung der Lösungsmittel auf Desmotrope und Tautomere von W. Wislicenus ausgegangen ist“ (Dimroth, loc. cit. S. 12). Meines Wissens rühren die ersten, allerdings nur beiläufigen Beobachtungen über den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf den Tautomerisationsvorgang von L. Claisen her (Beiträge zur Kenntnis der 1·3-Diketone, 1. Abhandl. Lieb. Ann. **277,** 186. 193 und 195 1893). Dann haben sich gleichzeitig und völlig unabhängig voneinander Claisen (Beiträge zur Kenntnis der 1·3-Diketone und verwandter Verbindungen, 2. Abhlg. loc. cit. **291,** 25. 1896), W. Wislicenus (Über die Isomerie der Formylphenylessigester, a. a. O. S. 147) und J. W. Brühl (Spektrochemische Untersuchung des α- und des β-mesityloxydoxalsauren Methyls und Äthyls, loc. cit. S. 137, und Spektrochemische Untersuchung des α- und β-Formylphenylessigesters, ebenda S. 217) mit diesem Gegenstande beschäftigt. Der Zusammenhang der tautomerisierenden Kraft mit der dissociierenden und dielektrischen ist von mir entdeckt und zuerst Herrn Wislicenus brieflich mitgeteilt worden. Ich habe diesen Zusammenhang chemischer und physikalischer Kräfteäusserungen der Lösungsmittel noch weiter verfolgt und auch für andere der wichtigsten physikalischen Eigenschaften die Korrelation zum ersten Male nachgewiesen (Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange: Diese Zeitschr. **30,** 1. 1899). Obwohl ich Prioritätsansprüchen wenig Wert beilege, möchte ich doch einer den Tatsachen widersprechenden Sagenbildung nicht stillschweigend zustimmen und habe daher die obigen chronologischen Feststellungen für nützlich erachtet.

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & N & \\ N \diagup & & \diagdown C{=}O \\ \| & & | \\ N & \text{———} & C(CO_2CH_3)H \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & N & \\ N \diagup & & \diagdown C{\cdot}OH \\ \| & & \| \\ N & \text{———} & C(CO_2\,CH_3) \end{array}$$

Neutrale Form   Saure Form

scheint mir doch vorläufig noch nicht experimentell bewiesen zu sein. Der von Dimroth als selbstverständlich betrachtete Schluss, dass die saure Form die der neutralen Ketoform entsprechende Enolform sein müsse, ist tatsächlich nichts weiter als ein Analogieschluss nach der neuerdings üblich gewordenen Annahme, dass tautomerisierbare Ketoformen, wie z. B. der Acetessigester, durch Salzbildung in die enolförmigen Sauerstoffsalze umgewandelt werden. Diese Annahme ist nun bisher nichts anderes gewesen, als eine blosse Vermutung, experimentell bewiesen ist der Tatbestand erst durch meine in Gemeinschaft mit Schröder ausgeführten Untersuchungen der Salzbildung bei den Kampfocarbonsäureestern[1]) und dem Acetessigester[2]), welche Hrn. Dimroth noch nicht bekannt waren. Aber ich bin keineswegs geneigt, diesen Nachweis, dass die Salze der genannten Ester enolförmige Sauerstoffsalze sind, nun ohne weiteres durch einfachen Analogieschluss auf die Salze aller tautomerisierbaren Körper zu verallgemeinern. Vielmehr bin ich der Ansicht, dass die Sache in jedem besondern, typischen Falle auch besonders zu untersuchen und experimentell nachzuweisen ist. Woher weiss nun Herr Dimroth, dass in den Salzen des neutralen, als Pseudosäure fungierenden Phenyloxytriazolcarbonsäureesters, welcher mit den Körpern des Acetessigestertypus nicht die geringste Verwandtschaft hat, das Metall an den Sauerstoff gebunden ist, und daher die zugehörige echte Säure das entsprechende Enol ist? Ich finde hierfür weder in der umfangreichen Annalen-Abhandlung, noch in den frühern Publikationen des Herrn Dimroth über diesen Gegenstand[3]) auch nur den Versuch eines experimentellen Beweises. Bedenkt man nun, dass in der neutralen Triazolverbindung neben der Carbonylgruppe, welche auch im Acetessigester vorkommt, noch drei Stickstoffatome enthalten sind, welche im Acetessigester fehlen, so ist die blosse Möglichkeit — die hier gar nicht geleugnet werden soll —, dass in dem Salze das enolförmige Sauerstoffsalz vorliegen könnte, doch wohl noch

---

[1]) Verhandlungen des Naturhistor.-mediz. Vereins zu Heidelberg **8**, 119 (1904). — Diese Zeitschr. **50**, 1 (1904). — Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3943 (1904).

[2]) Verhandl. des Naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg **8**, 181 (1904). — Diese Zeitschr. **51**, 1 (1905). — Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 220 (1905).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1029. 4041 (1902).

nicht ganz zureichend, um die Sache damit als erledigt und bewiesen zu betrachten. Um so weniger wird man sich aber von dieser Art Argumentation befriedigt fühlen, wenn man erwägt, dass auch noch das gesamte Verhalten der beschriebenen desmotropen Triazolderivate sehr stark abweicht von dem, was bisher bei Keto-Enoldesmotropie beobachtet worden ist und zum Teil sogar allen bisherigen Erfahrungen geradezu widerspricht.

Zu wie zweifelhaften Ergebnissen eine solch rein formale und lediglich auf nächstliegende Analogien gegründete Schlussweise führt, möchte ich hier nur an einem Beispiele aus Dimroths Abhandlung illustrieren.

Aus dem Silbersalz des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters erhielt Dimroth mittels Jodäthyl einen Äthyläther, und hieraus durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung einen zweiten Äthyläther, der „Phenyläthoxytriazol" genannt wird (Seite 78 ff.). Den beiden Verbindungen werden ohne weiteres, durch blossen Analogieschluss, die Formeln

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & N & \\ N \diagup & & \diagdown C-OC_2H_5 \\ \| & & \| \\ N & \text{———} & C-CO_2CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & N & \\ N \diagup & & \diagdown C-OC_2H_5 \\ \| & & \| \\ N & \text{———} & CH \end{array}$$

beigelegt. — Diese Bilder stehen aber mit den Eigenschaften der betreffenden Körper keineswegs in Übereinstimmung.

Die beiden Äthyläther lassen sich nämlich mit alkoholischem Kali und sogar mit Natriumalkoholat kochen, ohne dass die Äthylgruppe eliminiert wird, während das Methyl des Esterkomplexes in dem erstern Körper der Verseifung verfällt. Nun sind aber die diesen Äthyläthern zugehörigen Säuren — welche Herr Dimroth für die entsprechenden Enole hält — sehr starke Säuren. Die Sauerstoffäther der bekannten, viel schwächer sauren Enole, z. B. die des Oxymethylenkampfers, werden aber durch Alkalien sehr leicht verseift[1]). Da nun die Sauerstoffäther der Säuren bekanntlich um so leichter verseifbar sind, je grösser die Acidität der Säuren ist, hätte man bei den oben genannten beiden Äthyläthern eine ganz besonders leichte Abspaltbarkeit der Äthylgruppe zu erwarten gehabt, falls hier wirklich Sauerstoffäther vorlägen. Das gerade Gegenteil findet aber, wie gesagt, statt, und dies stimmt also durchaus nicht mit den Annahmen von Dimroth überein.

Die Eigenschaften der genannten beiden Äther bestätigen somit keineswegs die ihnen zugeschriebenen Formeln; aber auch die Synthese

[1]) L. Claisen, Lieb. Ann. **281**, 369 (1894).

selbst, auf welche sich Herr Dimroth lediglich, und zwar per analogiam, verlässt, stützt die Auffassung, dass hier Sauerstoffäther vorliegen, nicht.

Gesetzt den Fall, die zugehörigen Säuren wären in der Tat, wie Dimroth meint, Enole, was zwar vorläufig unerwiesen, aber möglich ist. Folgt etwa hieraus mit Notwendigkeit, dass die Äthylderivate Sauerstoffäther sein müssten? Nein, dieser allerdings nächstliegende Analogieschluss ist ganz unsicher. Denn die betreffenden aciden Körper (Enole?) enthalten nicht nur Sauerstoff, sie enthalten auch noch drei Stickstoffatome, und es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass bei der Konkurrenz um Sauerstoff und Stickstoff bei der Alkylierung das Alkyl sich sehr häufig, ja sogar fast ausnahmslos an den Stickstoff begibt. Somit liessen sich selbst für den Fall, dass die Silbersalze als enolförmige Sauerstoffsalze nachgewiesen worden wären (welcher Beweis aber noch aussteht), zum mindesten mit gleicher, wenn nicht mit grösserer Berechtigung die Formeln:

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & N & \\ \diagup & & \diagdown \\ C_2H_5N & & C{=}O \\ | & & | \\ N & {=\!=} & C-CO_2CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & N & \\ \diagup & & \diagdown \\ C_2H_5-N & & C{=}O \\ | & & | \\ N & {=\!=} & CH \end{array}$$

für die beiden Äthyläther aufstellen, welche mit den chemischen Eigenschaften dieser Körper jedenfalls besser übereinstimmen, als die Formulierung Dimroths.

Wie ersichtlich, könnte man nun weiter per analogiam zurückschliessen, dass die diesen Äthyläthern zugehörigen Säuren nicht die entsprechenden Enole sind, wie Herr Dimroth annimmt, sondern die entsprechenden Imide —*HN*—. Und das ganze singuläre chemische Verhalten dieser Säuren, insbesondere auch das Verhalten gegen die verschiedenartigen Lösungsmittel, welches insgesamt fast allem widerspricht, was man bisher bei Enolen kennen gelernt hat, würde die Auffassung zu bestätigen scheinen, dass eben nicht Enole, sondern gänzlich verschiedene Körper, nämlich saure Imidoverbindungen vorliegen. Allein diesen papiernen Schluss ziehe ich nicht; denn obgleich die Möglichkeit einer solchen Annahme nicht wohl bestritten werden könnte, so genügen doch die vorhandenen Tatsachen zu einem derartigen Analogieschluss noch nicht, ebensowenig wie sie zur Begründung der Dimrothschen Formulierung hinreichen.

Auch die genaue Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umlagerung der sauren Form des Dimrothschen Triazoloxycarbon-

säureesters in die neutrale Form hat absolut nichts zur Aufklärung der Frage beigetragen. Die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit bei tautomeren Umwandlungen ist gewiss eine recht wünschenswerte Sache, allein den Chemiker interessiert doch in erster Linie nicht die Geschwindigkeit solcher Reaktionen, sondern die Art und Weise, wie sie zustande kommen. Ob nun die Reaktion in der Umlagerung einer Enol- in eine Ketoform besteht, oder in einer Umwandlung ganz anderer Art, über diese Kardinalfrage kann eben die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit vorläufig gar keine Auskunft erteilen.

Es gibt aber eine Methode, welche in dieser Beziehung Aufschlüsse zu liefern vermag, und das ist gerade die optische, die spektrochemische Methode. Denn dieselbe zeigt nicht allein einen bei der Salzbildung etwa erfolgenden und sich momentan vollziehenden Bindungswechsel an, sondern, wie schon längst bekannt ist, auch die langsamern Bindungsverschiebungen, welche in neutralen Medien, und umkehrbar, sich ausführen lassen. Durch das hiermit zusammenhängende Ansteigen oder Abfallen der Refraktion, und insbesondere auch der Dispersion, werden in bezug auf die Art des Bindungswechsels Merkmale gewonnen, welche bei der Beurteilung der chemischen Konstitution der Körper wichtige Anhaltspunkte bieten. Die spektrochemische Untersuchung wäre daher voraussichtlich auch für die Aufklärung der Dimrothschen Triazolverbindungen und ihrer merkwürdigen Umlagerungen von Nutzen gewesen, und das Problem, ob hier Keto-Enoldesmotropie vorliegt, oder eine Desmotropie anderer Art, hätte so sich leicht und sicher entscheiden lassen.

Heidelberg, im Dezember 1904.

Eine empirische Beziehung zwischen den Dichten je zweier Flüssigkeiten.

Von

K. Schaposchnikow.

Hiermit möchte ich eine empirische Formel mitteilen, welche die Dichten zweier Flüssigkeiten, die unter dem Drucke der eigenen gesättigten Dämpfe stehen, in Beziehung zueinander setzt. Die Dichten der beiden Flüssigkeiten werden bei Temperaturen genommen, welche in gleichem Abstand je von der kritischen Temperatur stehen: heisst also die kritische Temperatur des ersten Stoffs T_x, die des zweiten T_x', so sind in dem eben erwähnten Sinne entsprechende Temperaturen T und T' solche, für die $T_x - T = T_x' - T'$, oder $T - T' = T_x - T_x'$ $= c$ ist. Die betreffende Beziehung wird nun durch folgende lineare Gleichung ausgedrückt: $\delta_T = n \cdot \delta_{T'} + b$. δ_T und $\delta_{T'}$ bedeuten die Dichten des ersten und zweiten Stoffs. Die Indizes T und T' bezeichnen die Temperaturen, bei denen jede Dichte genommen wird, n und b sind die Konstanten für jede Gruppe je zweier Stoffe.

Erprobung der Formel.

Die experimentell bestimmten Grössen für die Dichte der Kohlensäure entnahm ich den Untersuchungen Amagats[1]), die für die Dichte des Äthylalkohols denen Battellis[2]). Für die übrigen Stoffe fanden sie sich in den im Laufe der Jahre 1890—1898 ausgeführten klassischen Arbeiten Youngs[3]).

Nachdem ich nach der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichsten Werte von n und b bestimmt hatte, berechnete ich auf Grund meiner Formel die Dichte des ersten Stoffs δ_T aus den experimentell gegebenen Werten der Dichte des zweiten Stoffs $\delta_{T'}$ und verglich die so erhaltenen Grössen mit denjenigen Dichten δ_T, welche direkt bestimmt worden waren.

---

[1]) Compt. rend. 1892, 114.

[2]) Ann. Chim. Phys. 1896, Nr. 9.

[3]) Journ. Chem. Soc. Nr. 55, 59, 71, 73.

Die Tabellen sind gleichförmig angeordnet: in der ersten Kolumne sind die Temperaturen des **zweiten** Stoffs angegeben, in der zweiten die Dichte desselben $\delta_{T'}$, in der dritten die Temperaturen des **ersten** Stoffs, in der vierten die berechneten Werte der Dichte des ersten Stoffs δ_T, in der fünften die durch Versuche gegebenen Werte δ_T.

I. Gruppe.

Benzol, C_6H_6. Zinntetrachlorid, $SnCl_4$.

$T_z = 561\cdot5$ $T_z = 591\cdot7$. $c = 30\cdot2$

$n = 2\cdot437$ $b = +0\cdot0026$.

$T'-273$	$\delta_{T'}$	$T-273$	δ_T (ber.)	δ_T (*Young*)	Differenz
30°	0·8685	60·2°	2·1191	2·1218[1]	— 0·0027
70	0·8248	100·2	2·0126	2·0178	— 0·0052
100	0·7927	130·2	1·9344	1·9339	+ 0·0005
130	0·7568	160·2	1·8469	1·8454	+ 0·0015
140	0·7440	170·2	1·8157	1·8169	— 0·0012
150	0·7310	180·2	1·7840	1·7864	— 0·0024
170	0·7043	200·2	1·7190	1·7215	— 0·0025
180	0·6906	210·2	1·6856	1·6858	— 0·0002
190	0·6758	220·2	1·6495	1·6480	+ 0·0015
200	0·6608	230·2	1·6129	1·6085	+ 0·0044

II. Gruppe.

Heptan, C_7H_{16}. Fluorbenzol, C_6H_5F.

$T_z' = 539\cdot9$ $T_z = 559\cdot55$ $c = 19\cdot6$

$n = 1\cdot4391$ $b = +0\cdot0156$.

$T'-273$	$\delta_{T'}$	$T-273$	δ_T (ber.)	δ_T (*Young*)	Differenz
70°	0·6402	89·6°	0·9369	0·9371[2]	— 0·0002
80	0·6311	99·6	0·9238	0·9240	— 0·0002
90	0·6218	109·6	0·9104	0·9102	+ 0·0002
100	0·6124	119·6	0·8969	0·8961	+ 0·0008
150	0·5598	169·6	0·8212	0·8210	+ 0·0002
160	0·5481	179·6	0·8044	0·8044	0·0000
170	0·5359	189·6	0·7868	0·7864	+ 0·0004
180	0·5232	199·6	0·7685	0·7679	+ 0·0006
190	0·5096	209·6	0·7490	0·7487	+ 0·0003
200	0·4952	219·6	0·7282	0·7273	+ 0·0009
210	0·4793	229·6	0·7054	0·7044	+ 0·0010
220	0·4616	239·6	0·6799	0·6800	— 0·0001
230	0·4414	249·6	0·6508	0·6518	— 0·0010

[1] Die nach der geradlinigen Interpolation gefundenen Werte. Maximale Korrektion 0·001, entsprechend 0·2°.

[2] Maximale Interpolationskorrektur in der II. Gruppe = 0·0014.

III. Gruppe.

Pentan, C_5H_{12}. Heptan, C_7H_{16}.

$T'_\varkappa = 470{\cdot}2$ $T_\varkappa = 539{\cdot}9$ $c = 69{\cdot}7$

$n = 0{\cdot}9688$ $b = +0{\cdot}0155$.

$T'-273$	δ_T'	$T-273$	δ_T (ber.)	δ_T (*Young*)	Differenz
0°	0·6454	69·7°	0·6408	0·6405 [1])	+ 0·0003
30	0·6165	99·7	0·6128	0·6127	+ 0·0001
40	0·6062	109·7	0·6028	0·6030	— 0·0002
50	0·5957	119·7	0·5926	0·5929	— 0·0003
60	0·5850	129·7	0·5822	0·5824	— 0·0002
70	0·5739	139·7	0·5715	0·5714	+ 0·0001
80	0·5624	149·7	0·5603	0·5602	+ 0·0001
90	0·5503	159·7	0·5486	0·5484	+ 0·0002
100	0·5377	169·7	0·5364	0·5363	+ 0·0001
110	0·5248	179·7	0·5239	0·5236	+ 0·0003
120	0·5107	189·7	0·5103	0·5101	+ 0·0002
130	0·4957	199·7	0·4956	0·4957	— 0·0001
196·8	0·2730	266·5	0·2800	0·2819	— 0·0019

IV. Gruppe.

Pentan, C_5H_{12}. Alkohol, C_2H_5OH.

$T'_\varkappa = 470{\cdot}2$ $T_\varkappa = 516{\cdot}1$ (*Young*) $c = 45{\cdot}9$

$n = 1{\cdot}2260$ $b = -0{\cdot}0080$

$T'-273$	δ_T'	$T-273$	δ_T (ber.)	δ_T (*Battelli*)	Differenz
0°	0·6454	45·9°	0·7830	0·778 [1])	+ 0·0050
30	0·6165	75·9	0·7466	0·749	— 0 0024
40	0·6062	85·9	0·7352	0·738	— 0·0028
50	0·5957	95·9	0·7222	0·726	— 0·0038
60	0·5850	105·9	0·7092	0·711	— 0·0018
70	0·5739	115·9	0·6956	0·697	— 0·0014
80	0·5624	125·9	0·6815	0·682	— 0·0005
90	0·5503	135·9	0·6667	0·665	+ 0·0017
100	0·5377	145·9	0·6512	0·648	+ 0·0032
130	0·4957	175·9	0·5997	0·597	+ 0·0027
193	0·3253	238·9	0·3908	0·389	+ 0·0018

V. Gruppe.

Pentan, C_5H_{12}. Kohlensäure, CO_2.

$T_\varkappa' = 470{\cdot}2$ $T_\varkappa = 304{\cdot}35$ $c = -165{\cdot}85$

$n = 2{\cdot}4506$ $b = -0{\cdot}1271$

$T'-273$	δ_T'	$T-273$	δ_T (ber.)	δ_T (*Amagat*]	Differenz
170°	0·4162	4·15°	0·8929	0·893 [2])	— 0·0001
180	0·3867	14·15	0·8205	0·821	— 0·0005

[1]) Maximale Interpolationskorrektion in der III. Gruppe = 0·0005, in der IV. = 0·002. [2]) Maximale Interpolationskorrektion in der V. Gruppe = 0·005.

$T'-273$	$\delta_{T'}$	$T-273$	δ_T (ber.)	δ_T (*Amagat*)	Differenz
186	0·3643	20·15	0·7656	0·764	+ 0·0016
190	0·3445	24·15	0·7171	0·715	+ 0·0021
193	0·3253	27·15	0·6701	0·668	+ 0·0021
195	0·3065	29·15	0·6240	0·625	— 0·0010
197·1	0·2560	31·25	0·5002	0·497	+ 0·0032

Aus dem Vorhergehenden ersehen wir, dass unsere Formel eine ausserordentliche Genauigkeit besitzt, die beinahe bis zum kritischen Punkte reicht.

Es ist von Interesse zu prüfen, ob dieselbe Formel (mit andern Konstanten) auch für die Dichten des gesättigten Dampfes gilt. Dies ist in der Tat der Fall, wie die nachfolgenden zwei Tabellen zeigen.

Pentan. Kohlensäure.

$n = 2·3124$ $b = -0·0625$.

$T'-273$	$\delta_{T'}$	$T-273$	δ_T (ber.)	δ_T (*Amagat*)	Differenz
170°	0·0735	4·15°	0·1075	0·1106	— 0·0031
180	0·0935	14·15	0·1537	0·1529	+ 0·0008
186	0·1109	20·15	0·1939	0·1914	+ 0·0025
190	0·1269	24·15	0·2309	0·2300	+ 0·0009
193	0·1440	27·15	0·2705	0·2685	+ 0·0023
197·1	0·2090	31·25	0·4208	0·4220	— 0·0012

Pentan. Heptan.

$n = 0·9701$ $b = +0·0026$

$T'-273$	$\delta_{T'}$	$T-273$	δ_T (ber.)	δ_T (*Young*)	Differenz
90°	0·0129	159·7°	0·0151	0·0150	+ 0·0001
100	0·0163	169·7	0·0185	0·0184	+ 0·0001
110	0·0203	179·7	0·0218	0·0223	— 0·0005
120	0·0250	189·7	0·0268	0·0271	— 0·0003
130	0·0310	199·7	0·0326	0·0328	— 0·0002
140	0·0386	209·7	0·0400	0·0399	+ 0·0001
150	0·0476	219·7	0·0488	0·0486	+ 0·0002
196·8	0·1925	266·5	0·1892	0·1895	— 0·0003

Eine bemerkenswerte Folgerung ergibt sich aus der Formel $\delta_T = n.\delta_{T'} + b$. Zur Abkürzung führe ich die Bezeichnungen $\delta_T = \delta$, $\delta_{T'} = \delta'$ ein. Dann lautet die Formel $\delta = n\delta' + b$. Man darf vor allem nicht vergessen, dass, wenn δ bei der Temperatur T genommen wird, δ' bei der Temperatur $T' = T - c$ genommen werden muss.

Die Dichten der unter dem Drucke der eigenen Dämpfe befindlichen Flüssigkeiten, ebenso wie die Dichten der gesättigten Dämpfe sind Funktionen der Temperatur allein. Die analytische Abhängigkeit

wird durch die Formel $\delta = f(T)$ ausgedrückt. Eine solche Funktion können wir immer in die folgende verwandeln: $\frac{\delta}{\delta_\varkappa} = \varphi\left(\frac{T}{T_\varkappa}\right)$, wo $\delta_\varkappa$ die kritische Dichte bedeutet. Setzen wir dann $\delta = n\delta' + b$, $\delta_\varkappa = n\delta_\varkappa' + b$, $T = T' + c$, $T_\varkappa = T_\varkappa' + c$, so ergibt sich:

$$\frac{n\delta' + b}{n\delta_\varkappa' + b} = \varphi\left(\frac{T' + c}{T_\varkappa' + c}\right).$$

Die Funktion φ bleibt dieselbe, es verändert sich nur die Form des Argumentes.

Wenn wir Zähler und Nenner des Bruches der linken Seite durch n dividieren und $\frac{b}{n}$ mit a bezeichnen, erhalten wir schliesslich:

$$\frac{\delta' + a}{\delta_\varkappa' + a} = \varphi\left(\frac{T' + c}{T_\varkappa' + c}\right).$$

Die Funktion φ bleibt für alle Körper dieselbe.

Das erhaltene Resultat stellt nichts anderes dar, als das bekannte Gesetz von van der Waals (das Gesetz der übereinstimmenden Zustände) in einer verallgemeinerten Form.

Moskau, 5. Februar 1905.

Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe. II.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 18 Figuren im Text.)

Einleitung.

In meiner vorigen Abhandlung[1]) haben wir gesehen, dass man verschiedene Haupttypen unterscheiden kann. Wir nehmen wieder: Haupttypus I. Es treten nur Mischkristalle in einem der drei möglichen binären Systeme auf.

Nach der Art der ausgeschiedenen Mischkristalle kann man die folgenden sechs Typen unterscheiden:

Isomorphe Mischkristalle.

Die Schmelzen erstarren zu einer kontinuierlichen Reihe Mischkristalle derselben Art.

Typus 1. Die Erstarrungspunkte aller Mischungen liegen zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten.

Typus 2. Die kontinuierliche Erstarrungskurve weist ein Maximum auf.

Typus 3. Die kontinuierliche Erstarrungskurve weist ein Minimum auf.

Die Schmelzen erstarren zu einer Reihe Mischkristalle derselben Art mit einer Lücke.

Typus 4. Die Erstarrungskurve hat einen Umwandlungspunkt.

Typus 5. Die Erstarrungskurve hat einen eutektischen Punkt.

Isodimorphe Mischkristalle.

Typus 6. Die Schmelzen erstarren zu zweierlei Kristallarten.

In der vorigen Abhandlung haben wir von dem Haupttypus I die Typen 1, 2 und 3 betrachtet, so dass jetzt noch die Typen 4, 5 und 6 übrig bleiben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 169 (1905).

Haupttypus I.

A. Die Isothermen.

Typus 4 und 5. Wir nehmen wieder an, dass nur zwei der Komponenten, nämlich A und B, Mischkristalle bilden, so dass nur allein binäre, nur A und B enthaltende Mischkristalle auftreten können. Der Mantel der Mischkristalle reduziert sich in diesem Falle auch wieder zu einer in der Grenzebene AB liegenden Kurve, welche wir wieder die Kurve der Mischkristalle oder $\zeta(AB)$ nennen werden.

Wenn die Mischkristalle eine ununterbrochene Reihe derselben Art bilden, dann ist, wie wir in der vorigen Abhandlung sahen, die Kurve $\zeta(AB)$ in jedem Punkt nach unten konvex. In dem Fall der Typen 4 und 5 ist dieses jedoch anders. Betrachten wir nämlich den Fall, dass die Schmelzen zu einer Reihe Mischkristalle derselben Art erstarren, welche jedoch eine Lücke aufweisen. Die ζ-Kurve dieser Mischkristalle ist dann nicht mehr in jedem Punkt nach unten konvex, sondern es gibt auch einen konkaven Teil. In Fig. 1 ist die Grenzebene AB abgebildet; die punktierte Kurve $A''B''$ ist die ζ-Kurve der Mischkristalle. Da diese Kurve einen nach unten konvexen Teil hat, ist eine Doppeltangente $a''\,b''$ möglich. Die Punkte a und b bestimmen jetzt die Grenze der Mischbarkeit bei der Temperatur, für die die Kurve $\zeta(AB)$ gilt. Es sind also nur Mischkristalle möglich mit einer Zusammensetzung zwischen A und a und zwischen B und b; Punkte zwischen a und b geben keine einheitlichen Mischkristalle an, sondern Komplexe der Mischkristalle a und b, welche man die Grenzmischkristalle nennt, und welche ich zur Abkürzung M_a und M_b nennen werde. Solange wir nur die stabilen Gleichgewichte betrachten, haben wir von der ζ-Kurve der Mischkristalle nur die beiden Zweige $A''B''$ und $B''b''$ mit der Linie $a''\,b''$ in Betracht zu ziehen; der oberhalb der Geraden $a''\,b''$ liegende Teil kann ja ausser Betrachtung bleiben.

Fig. 1.

Die andere Kurve $A'B'$, welche in Fig. 1 gezeichnet ist, ist die Grenzkurve AB, nämlich die Kurve, nach welcher die ζ-Fläche die Grenzebene AB berührt; sie gibt also auch die Werte der ζ-Funktion

an für die flüssigen Gemische, welche aus A und B zusammengesetzt sind. Bei sehr niedrigen Temperaturen, bei denen alle binären Gemische AB fest sind, muss die Grenzkurve $A'B'$ ganz oberhalb der Kurve $A''B''$ liegen. Bei höhern Temperaturen, bei denen nur noch Flüssigkeiten möglich sind, liegt $A'B'$ ganz unterhalb $A''B''$.

Bei Temperaturänderung ändern beide Kurven Form und Lage; bei niedriger Temperatur hat, wie schon bemerkt wurde, $A''B''$ die niedrigste Lage, bei höherer jedoch $A'B'$. Es treten also auch Temperaturen auf, bei denen die Kurven sich schneiden; einen besondern Fall habe ich gezeichnet, nämlich den, dass Kurve $A'B'$ die Doppeltangente $a''b''$ in einem Punkte t' berührt.

Um die möglichen Gleichgewichte zu studieren, muss man, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, zwei Kegel und eine Regelfläche in Betracht ziehen. Denken wir uns nun für eine bestimmte Temperatur oberhalb des Dreiecks der Fig. 2 die ζ-Fläche konstruiert und in dem Punkte C das Lot $\zeta(C)$. Von diesem Punkte aus kann man jetzt zwei Kegel beschreiben, welche ich in der vorigen Abhandlung Kegel CL und Kegel CAB genannt habe. Beide Kegel haben ihre Spitze in dem oberhalb C liegenden Punkt; Kegel LC berührt den Flüssigkeitsmantel, also die ζ-Fläche; Kegel CAB hat die Kurve $\zeta(AB)$ zur Richtungskurve. Die Regelfläche, welche wir betrachten müssen, und welche ich in der vorigen Abhandlung Regelfläche LAB genannt habe, entsteht, wenn man eine Ebene so rollt, dass sie einerseits den Flüssigkeitsmantel berührt, anderseits die Grenzebene AB in einer Linie schneidet, welche Kurve $\zeta(AB)$ berührt.

Bei den Typen 4 und 5 hat der Kegel eine etwas andere Gestalt als bei den Typen 1, 2 und 3; man kann nämlich eine Doppelberührungsebene konstruieren, welche den Kegel in zwei Erzeugenden berührt; die eine geht durch Punkt a'', die andere durch b'' der Fig. 1, beide durch die Spitze des Kegels. Die beiden Erzeugenden und die Gerade $a''b''$ bilden ein Dreieck, das wir, wie wir weiter sehen werden, das Dreiphasendreieck CM_aM_b nennen können. Nehmen wir erst den Fall, dass die Temperatur so niedrig gewählt ist, dass die Kurve $A''B''$ nicht allein ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ liegt, sondern dass auch der Kegel CAB ganz unterhalb des Kegels CL und der Regelfläche LAB liegt. Es wird jetzt allein der Kegel CAB die stabilen Gleichgewichte darstellen. Projizieren wir diesen Kegel auf die Ebene des Dreiecks, so erhält man Fig. 2, in der Cab die Projektion des Dreiphasendreiecks ist. Es ist das Dreieck in drei Felder geteilt; jeder

Punkt des Feldes CAa gibt einen Komplex an von festem C und Mischkristallen bestimmter Zusammensetzung; das Gleiche gilt für das Feld CBb; so gibt z. B. Punkt e ein Gemenge an, aus festem C und Mischkristallen der Zusammensetzung f bestehend.

Punkte innerhalb des Feldes Cab geben Konglomerate an von festem C und den beiden Grenzmischkristallen M_a und M_b.

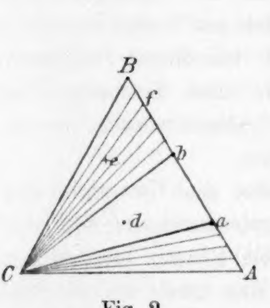
Wir haben im vorigen den einfachen Fall betrachtet, dass die Gleichgewichte durch den Kegel CAB allein bestimmt sind. Betrachten wir jetzt einen solchen Fall für die Regelfläche LAB. Es muss dann natürlich in Fig. 1 die Kurve $A''B''$ wieder ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ liegen. Man sieht leicht ein, dass die Projektion dieser Regelfläche dann sich etwa so darstellen wird, wie es z. B. in Fig. 6 gezeichnet ist, nämlich durch $BbaAvts$. Das Dreieck tba dieser Regelfläche ist die Projektion einer Ebene, welche diese Regelfläche in zwei Erzeugenden berührt; die eine dieser geht durch Punkt a'', die andere durch Punkt b'' der Fig. 1; Punkt t der Fig. 6 ist der Schnittpunkt dieser Erzeugenden und zugleich der Punkt, in welchem die Ebene die ζ-Fläche berührt. Es ist weiter leicht einzusehen, dass in diesem Punkt t die Kurve stv diskontinuierlich sein muss: ich komme hierauf jedoch noch weiter zurück.

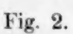
Jede Flüssigkeit der Kurve st kann mit Mischkristallen bestimmter Zusammensetzung des Teils Bb im Gleichgewicht sein, z. B. Flüssigkeit n_1 mit den Mischkristallen n_2, Flüssigkeit t mit den Mischkristallen b usw.; jede Flüssigkeit der Kurve tv kann mit bestimmten Mischkristallen des Teils aA im Gleichgewicht sein, während die Flüssigkeit t mit den beiden Grenzmischkristallen M_a und M_b zugleich im Gleichgewicht sein kann.

In der Figur sind die Projektionen einiger Erzeugenden oder Konjugationslinien der Regelfläche gezeichnet; in der Nähe der Seite Bs, Av, bt und at laufen sie diesen natürlich annähernd parallel.

Komplexe innerhalb der Teile $Bbts$ und $Aavt$ bestehen augenscheinlich aus Flüssigkeit und Mischkristallen; z. B. der Komplex n aus der Flüssigkeit n_1 und den Mischkristallen n_2 usw. Punkte innerhalb des Dreiecks abt geben Komplexe an, welche aus der Flüssigkeit t und den beiden Grenzmischkristallen M_a und M_b bestehen; man kann also die Flüssigkeit t als mit den beiden Grenzmischkristallen gesättigt betrachten. Im folgenden nenne ich das Dreieck tba das Dreiphasendreieck LM_aM_b, um anzugeben, dass es das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit L und den zwei Grenzmischkristallen M_a und M_b darstellt.

Kehren wir jetzt zu Fig. 2 zurück; wir haben diese für den Fall abgeleitet, dass der Kegel CAB ganz unterhalb der ζ-Fläche liegt. Erhöhen wir jetzt die Temperatur, so kommt dieser Kegel dem Flüssigkeitsmantel immer näher, und bei einer gewissen Temperatur findet Berührung statt. Nehmen wir an, dass dieser Berührungspunkt auf der Grenzebene BC liegt, so wird bei einer noch etwas höhern Temperatur die Isotherme eine Form erhalten, wie sie etwa in Fig. 3 gezeichnet ist.




Fig. 2.

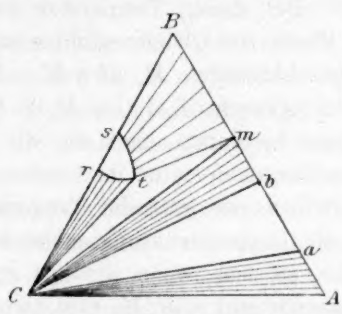


Fig. 3.

Es treten nämlich ausserhalb der Felder der Fig. 2 noch vier neue Felder auf. Erstens haben wir Crt, ein Teil der Projektion des Kegels CL; weiter $Bmst$, ein Teil der Projektion der Kegelfläche LAB; und str, die Projektion desjenigen Teils der ζ-Fläche, welcher die niedrigste Lage hat. Weiter haben wir noch das Dreieck Ctm; die Ebene dieses Dreiecks berührt den Kegel CAB nach der Erzeugenden Cm, den Kegel CL nach Ct, die Regelfläche LAB nach mt und die ζ-Fläche in dem Punkt t. Punkte innerhalb des Dreiecks Ctm geben Komplexe an, welche aus der Flüssigkeit t, der Komponente C und Mischkristallen der Zusammensetzung m bestehen; ich nenne dieses Dreieck in folgenden das Dreiphasendreieck LCM. Die Flüssigkeiten, welche innerhalb des Teils rst liegen, sind ungesättigt; die der Kurve rt können mit festem C und die der Kurve st mit Mischkristallen im Gleichgewicht sein. Wie aus der Figur zu ersehen ist, kann bei dieser Temperatur ein Teil der Mischkristalle, nämlich von B bis m, mit Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein; die andern, zu denen auch die beiden Grenzmischkristalle M_a und M_b gehören, können nur neben festem C auftreten.

Das Dreieck ist bei dieser Temperatur in sieben Felder geteilt, und diese bleiben bei Temperaturerhöhung bestehen, bis etwas anderes stattfindet; natürlich ändern die Felder bei Temperaturerhöhung ihre Form und Lage; die beiden Dreiecke Ctm und Cab werden z. B. einander näher rücken.

Bei Temperaturen, für die Isotherme wie in Fig. 3 gelten, liegt die Ebene des Dreiphasendreiecks CM_aM_b ganz unterhalb der ζ-Fläche; bei Temperaturerhöhung nähern sich beide, und endlich wird Berührung stattfinden. Fig. 4 stellt die Verhältnisse dar, und zwar ist t die Projektion des Berührungspunktes. Das Feld Cmb der Fig. 3 verschwindet bei dieser Temperatur, und die beiden Dreiphasendreiecke legen sich mit einer Seite gegeneinander an, so dass das Viereck $Cabt$ der Fig. 4 auftritt. Bei dieser Temperatur kann jetzt die Flüssigkeit mit drei festen Phasen im Gleichgewicht sein, nämlich mit C und mit den beiden Grenzmischkristallen M_a und M_b. Es tritt bei dieser Temperatur also das Gleichgewicht $L + C + M_a + M_b$ auf; diese Temperatur ist also eine ganz bestimmte, und wie wir weiter sehen werden, ist sie eine Umwandlungstemperatur im ternären System.

Erhöhen wir jetzt die Temperatur über die Umwandlungstemperatur; die Doppelberührungsebene des Kegels durchschneidet dann die ζ-Fläche, so dass, wenn wir uns auf stabile Phasen beschränken, das Dreiphasendreieck CM_aM_b verschwindet. Man erhält für die Isotherme dann eine Darstellung, wie sie in Fig. 5 gegeben ist. Wenn wir uns auf die niedrigsten Teile der verschiedenen Flächen beschränken, so ist CAm die Projektion des Kegels CAB, Crv die des Kegels CL und $mabBstv$ die der Regelfläche LAB. Weiter gibt es zwei Berührungsebenen, nämlich Cmv, welche Kegel CAB, CL und die Regelfläche LAB berührt, und abt, welche eine Doppelberührungsebene der Regelfläche ist.

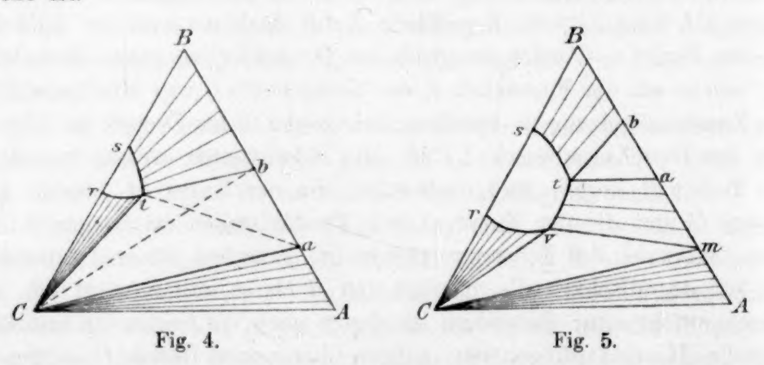


Fig. 4. Fig. 5.

Vergleichen wir jetzt die beiden Figuren 3 und 5 miteinander; Fig. 3 gilt für Temperaturen unterhalb, Fig. 5 für diejenigen oberhalb der Umwandlungstemperatur. In beiden Figuren treten zwei Dreiphasendreiecke auf, welche jedoch ganz verschieden sind. Unterhalb der Umwandlungstemperatur können ja die beiden Grenzmischkristalle

M_a und M_b mit festem C im Gleichgewicht sein; oberhalb dieser Temperatur mit einer Flüssigkeit, nämlich mit t (Fig. 5). Bei beiden Temperaturen hat man auch noch Mischkristalle der Zusammensetzung m, welche mit festem C und Flüssigkeit im Gleichgewicht sein können. Die Zusammensetzung dieser Mischkristalle ist bei den beiden Temperaturen jedoch ganz verschieden; ein wenig unterhalb der Umwandlungstemperatur nähern sie sich M_b, ein wenig oberhalb dieser Temperatur jedoch M_a.

Bei der Umwandlungstemperatur hat man das Viereck $Cabt$; dieses Viereck ist aus den beiden Dreiecken der Fig. 3 entstanden, dadurch, dass diese sich nach der Diagonale Cb nebeneinander gelagert haben; teilt man das Viereck jedoch nach der Diagonale ta, so entstehen die Dreiecke der Fig. 5.

Bedenkt man, dass jedes Dreieck ein Dreiphasensystem darstellt, so sieht man, dass bei dieser Umwandlungstemperatur die Reaktion:

$$C + M_b \rightleftarrows M_a + L_t$$

stattfindet; es wandeln sich also bei Wärmezufuhr die Grenzmischkristalle M_b und die Komponente C in M_a und Lösung um. Es findet also eine Umwandlung statt von Mischkristallen der einen Grenze in die der andern; zugleich verschwindet eine der Komponenten, und es bildet sich Lösung.

Wenn wir die Temperatur weiter erhöhen, so können sehr viele verschiedene Fälle auftreten. Von allen diesen werden wir nur noch einige betrachten. Es kann z. B. Fig. 5 nur allein dadurch modifiziert werden, dass Kurve ts statt auf Seite CB in einem Punkt auf Seite AB endet. Es kann jedoch auch der Fall eintreten, dass erst das Dreiphasendreieck abt verschwindet; auf welche Weise dieses geschehen kann, werden wir später sehen. Eine andere Möglichkeit ist die, dass zuerst das Dreieck Cmv verschwindet; dieses geschieht dadurch, dass die beiden Punkte m und v zu gleicher Zeit auf Seite CA fallen; es treten dann Verhältnisse auf, wie sie in Fig. 6 dargestellt sind. Im vorigen haben wir die Regelfläche dieser Figur schon betrachtet; Cru ist die Projektion des Kegels CL. Die beiden heterogenen Felder sind jetzt durch das homogene Feld $stvur$ voneinander getrennt und bleiben es auch bei weiterer Temperaturerhöhung. Welche der beiden heterogenen Felder am ersten verschwinden wird, hängt natürlich von den verschiedenen Schmelztemperaturen der Komponenten ab; ich betrachte jedoch nur noch einige der Änderungen, welche in der Regelfläche auftreten können.

Bei der Ableitung der Regelfläche der Fig. 6 ist noch immer vorausgesetzt, dass die ζ-Kurve der Mischkristalle ganz unterhalb der Grenzkurve liegt, dass also in Fig. 1 die Kurve $A''B''$ ganz unterhalb der Kurve $A'B'$ liegt. Bei Temperaturerhöhung nähern sich beide Kurven; betrachtet man die Doppeltangente $a''b''$, so sieht man, dass diese bei einer bestimmten Temperatur die Kurve $A'B'$ berühren wird. Dieser Berührungspunkt kann entweder zwischen den beiden Punkten a'' und b'' liegen oder nicht; letzterer Fall ist in der Figur gezeichnet, nämlich mit dem Berührungspunkt f', und wie wir sehen werden, hat man dann für die binären Mischkristalle AB den Typus 4, nämlich den Fall, dass die binäre Erstarrungskurve einen Umwandlungspunkt hat.

Betrachten wir erst diesen Fall, und gehen wir von der Voraussetzung aus, dass die Kurve $A'B'$ der Fig. 1 noch ganz oberhalb der Kurve $A''B''$ liegt. Bei Temperaturerhöhung rücken beide einander näher, und es fallen erst die beiden Endpunkte B' und B'' in einen Punkt zusammen. Wie wir in der vorigen Abhandlung gesehen haben, muss in diesem Falle die Kurve ts der Fig. 6 durch den Eckpunkt B gehen; denkt man sich in Fig. 6 den Punkt s mit B zusammenfallend, so hat man eine Vorstellung der Isotherme bei dieser Temperatur, welche natürlich die Schmelztemperatur der Komponente B ist.

Erhöht man die Temperatur noch ein wenig, so durchschneiden sich die beiden Kurven $A'B'$ und $A''B''$ der Fig. 1, und die Projektion der Regelfläche lässt sich durch Fig. 7 darstellen.

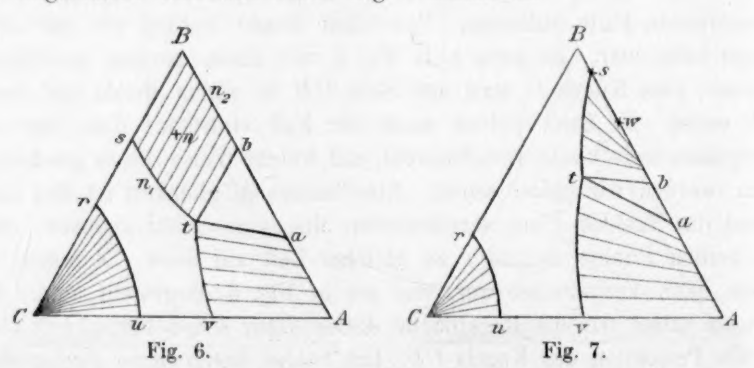


Fig. 6. Fig. 7.

Alle Mischkristalle mit Zusammensetzungen zwischen A und M_a sind noch möglich; von denjenigen zwischen M_b und B kann jedoch nur noch ein Teil, nämlich von b bis w auftreten. Die binären Mischkristalle w können mit der binären Flüssigkeit s im Gleichgewicht sein; die Flüssigkeit t ist noch die gesättigte Lösung der beiden Grenzmischkristalle M_a und M_b.

Wir werden jetzt die Temperatur so weit erhöhen, dass Kurve $A'B'$ die Bitangente $a''b''$ in t' berührt. Es ist diese Temperatur die Umwandlungstemperatur in dem binären System AB; man leitet aus Fig. 1 ja leicht ab, dass bei dieser Temperatur die Reaktion:

$$M_b \rightleftarrows M_a + L_t$$

stattfindet. Es verschwinden also die Mischkristalle M_b unter Bildung der andern Grenzmischkristalle M_a und Lösung t.

Betrachten wir jetzt die Regelfläche LAB; solange $A'B'$ nur noch ein wenig oberhalb $a''b''$ liegt, ist eine Doppelberührungsebene möglich; wenn jedoch Berührung stattfindet, so verschwindet sie und bildet die Linie $a''b''t'$. Die Projektion der Regelfläche wird dann etwa wie in Fig. 8 gezeichnet, welche man sich aus Fig. 7 entstanden denken kann, dadurch, dass die Seiten bt und at des Dreiphasendreiecks mit Seite AB zusammenfallen. Auch erhellt aus einer Betrachtung der Fig. 1, dass Punkt s mit t und w mit b zusammenfällt. Die Flüssigkeit t kann jetzt noch, ebenso wie bei niedrigern Temperaturen, mit den zwei Grenzmischkristallen M_a und M_b im Gleichgewicht sein; sie ist jedoch nicht mehr eine ternäre, sondern eine binäre Flüssigkeit.

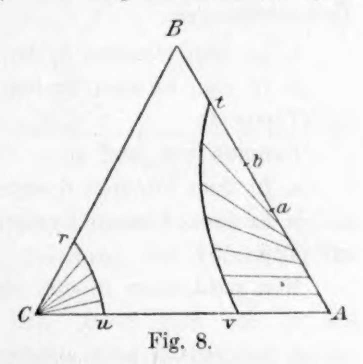


Fig. 8.

Wenn wir die Temperatur ein wenig oberhalb der Umwandlungstemperatur im binären System erhöhen, so verschwindet aus der Fig. 8 der Punkt b, und die Regelfläche hat eine Form wie $Aatv$ der Fig. 8, wobei Punkt a jedoch nicht mehr die Grenzmischkristalle M_a angibt. Diese und auch die andern Grenzmischkristalle M_b können in dem stabilen Gleichgewichte nicht mehr auftreten.

Bei der Ableitung der vorigen Isothermen haben wir angenommen, dass von den zwei Dreiphasensystemen CML (Dreieck Cmv) und M_aM_bL (Dreieck abt), welche auftreten bei der Temperatur, für die Fig. 5 gilt, am ersten das System CML verschwindet. Es kann natürlich auch der Fall eintreten, dass das Dreieck abt schon verschwunden ist, wenn dieses mit Cmv noch nicht der Fall ist. Wenn die eutektische Temperatur des Systems CA niedriger ist als die Umwandlungstemperatur des Systems AB, so verschwindet das Dreieck Cvm am ersten; wenn die Umwandlungstemperatur des Systems AB jedoch niedriger ist als die eutektische des Systems AC, so wird das Dreieck abt am

ersten verschwunden sein. Der Leser kann leicht in den folgenden Figuren die kleinen Abänderungen anbringen, welche dieses zur Folge hat.

In den Figg. 6, 7 und 8 ist auch noch immer der Kegel *Cru* gezeichnet; wenn die Komponente *C* den höchsten Schmelzpunkt hat, so verschwindet die Regelfläche natürlich am ersten, und es wird auf Fig. 8 eine folgen, in der nur noch allein der Kegel *Cru* vorhanden ist; wenn der Schmelzpunkt von *C* niedriger ist als der von *B*, so muss in Fig. 7 die Kuve *ru* fortfallen usw. Ich überlasse dem Leser diese kleinen Änderungen.

Wir haben die Isothermen der Figg. 2—8 abgeleitet unter zwei Voraussetzungen:

a. In dem ternären System tritt eine Umwandlungstemperatur auf;

b. in dem binären System *AB* tritt eine Umwandlungstemperatur auf (Typus 4).

Nehmen wir jetzt an:

a. In dem ternären System tritt eine Umwandlungstemperatur auf;

b. in dem binären System *AB* tritt eine eutektische Temperatur auf (Typus 5).

Man wird dann wieder eine Reihenfolge von Isothermen erhalten wie in den Figg. 2—6. Auf Fig. 6 wird dann jedoch eine andere folgen, welche wir jetzt ableiten wollen.

Wenn in dem binären System *AB* eine eutektische Temperatur auftritt, so muss die Kurve $A'B'$ der Fig. 1 die Bitangente $a''b''$ in einem Punkt zwischen a'' und b'' berühren. Nennen wir diesen Berührungspunkt wieder t' und seine Projektion *t*. Wir setzen einfachheitshalber noch voraus, dass Punkt A' oberhalb A'' und B' oberhalb B'' liegt. Bei dieser Temperatur wird jetzt die Reaktion:

$$M_a + M_b \rightleftarrows L_t$$

stattfinden. Da unterhalb dieser Temperatur in dem binären System *AB* keine Flüssigkeit mehr möglich ist, so ist sie die eutektische Temperatur.

Wir konstruieren jetzt in Fig. 1 die Regelfläche *L.AB* und projizieren diese auf die Ebene des Dreiecks; die dann eintretenden Verhältnisse lassen sich wie in Fig. 9 durch *stvAatbB* darstellen; hier bedeuten *a*, *t* und *b* die Projektion der Punkte a'', t' und b''. Die beiden Grenzmischkristalle M_a und M_b können mit der Flüssigkeit *t* im Gleichgewicht sein; jeder Mischkristall des Teils *bB* mit einer Flüssigkeit der Kurve *st* und jeder des Teils *aA* mit einer Flüssigkeit der Kurve *tv*.

Man kann sich leicht vorstellen, wie Fig. 9 aus Fig. 6 entsteht.

Es muss nämlich aus Fig. 6 das Dreieck $a\,b\,t$ verschwinden, und dieses geschieht dadurch, dass der Punkt t auf die Seite $a\,b$ zwischen die Punkte a und b fällt. Auf analoge Weise ist Fig. 8 auch aus Fig. 7 entstanden; der Eckpunkt t des Dreiecks fällt in diesem Fall jedoch nicht zwischen die Punkte a und b, sondern zur Seite.

Bei noch höhern Temperaturen trennen die beiden Teile der Regelfläche, welche in Fig. 9 noch im Punkt t zusammenhängen, sich voneinander, so dass die beiden Kurven $s\,t$ und $v\,t$ sich auch voneinander lösen. Es bestehen also drei heterogene Felder, welche bei Temperaturerhöhung nacheinander verschwinden; am ersten verschwindet natürlich das Feld, welches der Komponente mit dem niedrigsten Schmelzpunkt angehört.

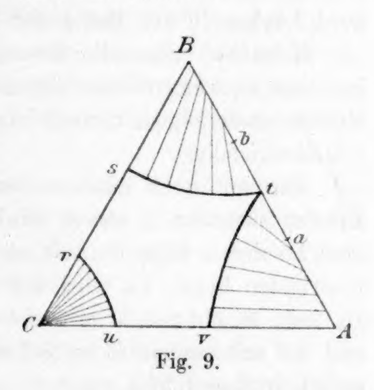


Fig. 9.

Wir haben im vorigen nur die einfachsten Formen betrachtet, welche die Isothermen annehmen können; die Ableitung der kompliziertern, überlasse ich dem Leser.

Typus 6. In unsern vorigen Betrachtungen haben wir noch immer vorausgesetzt, dass die Mischkristalle, welche sich absetzen, alle derselben Art waren. Wir nehmen jetzt an, dass die Schmelzen zu zweierlei Kristallarten erstarren. Die beiden Stoffe A und B sind also isodimorph.

Nehmen wir an, dass A in zwei Zuständen erstarren kann, welche wir den α- und β-Zustand nennen werden, oder A_α und A_β. Der Stoff B kann auch in den zwei Zuständen α und β fest werden, welche wir B_α und B_β nennen werden. Es können jetzt A_α und B_α Mischkristalle bilden, welche ich die α-Mischkristalle nenne; ebenso bilden A_β und B_β die β-Mischkristalle.

Für jede Art der Mischkristalle gibt es natürlich eine ζ-Kurve; im folgenden nenne ich die Kurve der α-Mischkristalle die α-Kurve und die der β-Mischkristalle die β-Kurve.

Nehmen wir an, dass die α-Kurve ganz unterhalb der β-Kurve liegt. Die beiden Komponenten und alle Mischkristalle treten dann nur im α-Zustande auf, und wenn man nur die stabilen Zustände betrachtet, so ist es, als wären die beiden Stoffe A und B nur isomorph. Man kann sich jedoch auch vorstellen, dass die α-Kurve an den beiden Seiten die niedrigste Lage hat, dass in der Mitte jedoch die β-Kurve unter-

halb der α-Kurve liegt. Die beiden Komponenten werden also im α-Zustande fest; aus den flüssigen Mischungen an der A- und der B-Seite werden sich ebenso α-Mischkristalle absetzen, dazwischen treten jedoch β-Mischkristalle auf. Da die α- und β-Kurven einander in zwei Punkten schneiden, so kann man zwei Doppeltangenten anbringen; es treten also zwei Lücken in der Reihe der Mischkristalle auf.

Betrachtet man alle Zusammensetzungen zwischen A und B, so hat man also erst α-Mischkristalle, danach eine Lücke, worauf die β-Mischkristalle folgen, hierauf folgt wieder eine Lücke und endlich wieder α-Mischkristalle.

Man hat noch einen andern Fall, nämlich den, dass die beiden Kurven einander in einem Punkt schneiden. Nehmen wir nämlich an, dass an der A-Seite die α-Kurve und an der B-Seite die β-Kurve am niedrigsten liegt. Es wird die Komponente A dann als A_α und B als B_β fest; Mischkristalle mit vielem A werden sich dann im α-Zustande, und die mit vielem B im β-Zustande ausscheiden. Dazwischen besteht natürlich eine Lücke.

Wir haben im vorigen drei Fälle unterschieden, je nachdem die beiden Kurven einander nicht, in einem oder in zwei Punkten schneiden. Im folgenden betrachte ich nur den Fall, dass bloss ein Schnittpunkt auftritt; der Leser kann dann leicht die Isothermen für die andern Fälle ableiten.

Wenn wir uns auf die stabilen Zustände beschränken, so haben wir, statt der zwei ζ-Kurven in ihrem ganzen Verlauf, nur folgende zu betrachten. Konstruieren wir erst eine Tangente, welche beide Kurven berührt; sei a'' der Berührungspunkt mit der α-Kurve und b'' derjenige mit der β-Kurve. Von a'' aus nach der A-Seite geht dann der Teil der α-Kurve, welcher die niedrigste Lage hat, und von b'' aus nach der B-Seite der Teil der β-Kurve.

Denken wir uns in Fig. 1 den Teil $a''b''$ der Kurve $A''B''$ fortgelassen; sei weiter $A''a''$ ein Teil der α-Kurve, welche, wenn diese fortgesetzt wird, in einem Punkt oberhalb B'' enden würde. Die Kurve $B''b''$, welche man sich auch bis zu einem Punkt oberhalb A'' fortgesetzt denken muss, sei die β-Kurve. Man sieht nun leicht ein, dass die Kurve der Mischkristalle, insoweit sie nur stabile Gleichgewichte angibt, aus drei Teilen besteht, nämlich $B''b''$, $b''a''$ und $a''A''$, also aus denselben drei Stücken, wie bei den früher betrachteten Typen 4 und 5. Der einzige Unterschied besteht darin, dass bei den Typen 4 und 5 die beiden Teile $a''A''$ und $B''b''$ Stücke derselben Kurve sind, während diese bei Typus 6 zwei verschiedenen Kurven angehören.

Dieses hat dann auch zur Folge, dass die beiden Grenzmischkristalle M_a und M_b verschiedener Art sind; dass alle Mischkristalle zwischen A und M_a im α-Zustande und alle zwischen B und M_b im β-Zustande auftreten.

Wenn wir weiter die Grenzkurve $A'B'$ der Fig. 1 betrachten, so sieht man, dass der Berührungspunkt dieser mit $a''b''$ wieder liegen kann, wie in der Figur gezeichnet, oder zwischen den beiden Berührungspunkten. Im ersten Fall tritt eine Umwandlungstemperatur auf, im zweiten jedoch eine eutektische, was wieder mit den betrachteten Typen 4 und 5 übereinstimmt.

Man sieht dann auch leicht ein, dass man für die Isothermen dieselben Figuren erhalten wird, wie für die Typen 4 und 5 abgeleitet. Der einzige mögliche Unterschied tritt in den weniger stabilen Teilen auf; ich komme hierauf später noch zurück.

Wir haben jetzt eine ganze Reihe Isothermen abgeleitet für den Fall, dass die Mischkristalle des binären Systems AB dem Typus 4, 5 oder 6 angehören. Es ist jedoch noch eine andere Reihe möglich, was leicht einzusehen ist, wenn man wieder von Fig. 2 ausgeht. Diese Figur gibt nämlich die Gleichgewichte an bei Temperaturen, bei denen noch keine Flüssigkeiten auftreten; der Kegel CAB liegt also noch ganz unterhalb der ζ-Fläche.

Wenn man die Temperatur erhöht, so werden bei einer bestimmten Temperatur Kegel und ζ-Fläche einander berühren. In unsern vorigen Ableitungen haben wir vorausgesetzt, dass dieser Berührungspunkt auf einer der Grenzebenen, nämlich BC, auftritt. Es gibt jedoch noch andere Möglichkeiten, und eine dieser werden wir noch näher betrachten. Der Kegel CAB hat nämlich eine Doppelberührungsebene, und in dieser liegt ein Dreieck, das wir das Dreiphasendreieck CM_aM_b genannt haben. Wir nehmen jetzt an, dass die ζ-Fläche die Doppelberührungsebene in einem Punkt innerhalb dieses Dreiphasendreiecks berührt. Sei d in Fig. 2 die Projektion dieses Berührungspunktes. Erhöht man die Temperatur noch ein wenig, so durchschneidet die Doppelberührungsebene die ζ-Fläche, und man erhält eine Isotherme, wie sie Fig. 10 darstellt.

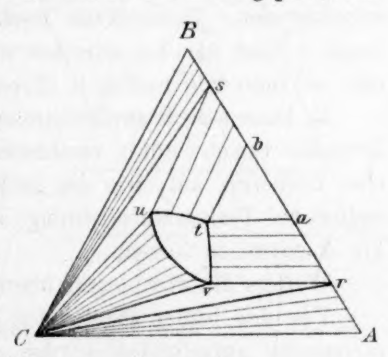


Fig. 10.

Die beiden Dreiecke CAr und CBs sind Projektionen des Kegels CAB; Cuv ist diejenige des Kegels CL und $sutvrs$ diejenige der Regelfläche LAB. Weiter hat man drei Dreiphasendreiecke, nämlich Cus, Cvr und abt; das erste gibt das System $C + L_u + M_s$, das zweite $C + L_v + M_r$ und das dritte das System $M_a + M_b + L_t$ an. Man kann leicht einsehen, wie Fig. 10 aus Fig. 2 entsteht. Denken wir uns nämlich in Fig. 2 die drei Geraden Cd, bd und ad konstruiert, welche das grosse Dreieck Cab in drei kleinere Dreiecke teilen. Bei Temperaturerhöhung rücken diese Dreiecke auseinander, und es entsteht Fig. 10. Umgekehrt geht Fig. 10 in Fig. 2 über, wenn die drei Dreiecke zusammenfallen. Es fallen dann nämlich die Punkte u, v und t zusammen, weiter b mit s und a mit r.

Man sieht auch leicht ein, dass die Temperatur, bei der diese Berührung stattfindet, die eutektische des ternären Systems ist. Aus den Figg. 2 und 10 folgt, dass die Reaktion:

$$C + M_a + M_b \rightleftarrows L$$

stattfindet. Unterhalb dieser Temperatur hat man also nur allein das Gleichgewicht $C + M_a + M_b$; oberhalb dieser sind die drei Gleichgewichte $C + M_a + L$, $C + M_b + L$ und $M_a + M_b + L$ möglich, welche in Fig. 10 durch die drei Dreiphasendreiecke angegeben sind.

Welche Formen die Isothermen bei weiterer Temperaturerhöhung annehmen werden, hängt natürlich von den Schmelzpunkten der Komponenten ab, von den eutektischen Temperaturen der binären Systeme AC und BC, und weiter von der Umwandlungs- oder eutektischen Temperatur der Mischkristalle, so kann z. B. am ersten das Dreieck abt verschwinden. Dieses kann noch auf zweierlei Weise stattfinden; der Punkt t kann nämlich zwischen a und b fallen, wie in Fig. 9 (Typus 5), oder er kann wie in Fig. 8 (Typus 4) liegen.

Es kann jedoch auch eintreten, dass zuerst eines der beiden andern Dreiecke verschwindet; verschwindet z. B. das Dreieck Cus, so tritt eine Isotherme auf, wie sie in Fig. 5 gezeichnet ist, und es können weiter bei Temperaturerhöhung die andern auftreten, welche wir aus Fig. 5 entstehen liessen.

Weitere Entwicklungen überlasse ich dem Leser.

Von den bisher abgeleiteten Isothermen sind nur noch wenige experimentell aufgefunden worden, nur von derjenigen der Fig. 6 sind einige Beispiele bekannt.

In dem System $KClO_3 - TlClO_3 - H_2O$[1]) tritt bei 10° eine Isotherme

---

[1]) Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. 8, 532 (1891).

auf, wie sie in Fig. 6 dargestellt ist; hier bedeutet C das Wasser, und die Kurve ru muss dann natürlich fortfallen. Die beiden Grenzmischkristalle M_a und M_b erhalten bei dieser Temperatur 36·30 und 97·93 % $KClO_3$. Bei Abkühlung unterhalb 0° wird natürlich die Kurve ru wieder auftreten, nämlich als Eiskurve.

Auch in dem System $AgNO_3—NaNO_3—H_2O$ tritt eine Kurve stv auf, wie in Fig. 6. Hissink[1]) hat dieses System weiter untersucht; er hat jedoch statt Wasser als Lösungsmittel wässerigen Alkohol genommen.

Auch Reinders[2]) fand ein Beispiel der Kurve stv in dem System $HgBr_2—HgJ_2$—Aceton; bei 25° enthalten die beiden Grenzmischkristalle 5·0 und 17·6 % $HgBr_2$.

Wie wir im vorigen gesehen haben, gibt das Auftreten einer Kurve stv, wie in Fig. 6, noch keine Entscheidung der Frage, ob die beiden Stoffe A und B isomorph mit einer Lücke oder isodimorph sind; diese Frage muss natürlich auf ganz anderm Wege gelöst werden. In den beiden Fällen tritt ja die nämliche Kurve auf; es gibt wohl einen Unterschied, dieser tritt jedoch nur in den weniger stabilen und labilen Teilen auf, welche man erhält, wenn man die beiden Zweige st und vt durch t verlängert. Die Gestalt dieser Teile werde ich jetzt im folgenden untersuchen.

Nehmen wir erst an, dass die Mischristalle isomorph mit einer Lücke sind; die Kurve der Mischkristalle hat dann einen nach unten konkaven Teil, wie Kurve $A''a''b''B''$ der Fig. 1. Denken wir uns jetzt durch jeden Punkt dieser Kurve eine Tangente konstruiert und durch jede Tangente eine Ebene, welche die ζ-Fläche berührt. Man wird leicht einsehen, dass die Projektion der Berührungskurve sich so darstellt, wie es in Fig. 11 durch die Kurve $vtlmts$ geschieht; st und vt stimmen mit Fig. 6 überein.

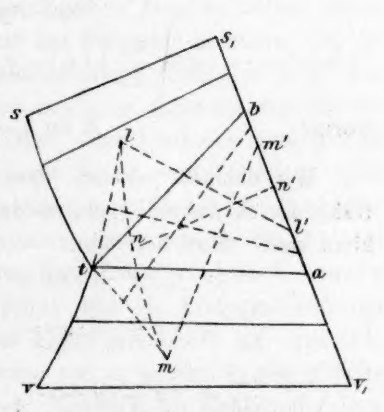


Fig. 11.

Roozeboom hat schon früher darauf hingewiesen, dass die beiden Zweige st und vt sich bei t weiter fortsetzen lassen; er hat dieses jedoch nicht weiter untersucht.

Um die Form etwas näher zu bestimmen, nehmen wir einen Punkt

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 537 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **32**, 517 (1900).

der Berührungskurve als Ursprung eines Koordinatensystems; die durch diesen Punkt gehende Erzeugende nehmen wir als X-Achse. Die Y-Achse wählen wir in der Berührungsebene senkrecht auf der X-Achse und wir nehmen die Normale in dem Berührungspunkt als Z-Achse.

Sei in Fig. 11 z. B. der Punkt v die Projektion des Ursprungs, so ist vv' diejenige der X-Achse. Wir setzen die Gleichung der ζ-Fläche:

$$z = \zeta(x.y) \tag{1}$$

und diejenige der Kurve $A''a''b''B''$ der Fig. 1:

$$z = \varphi(x.y) \quad \text{und:} \quad z = ax + by - al. \tag{2}$$

Wir nehmen jetzt einen Punkt xyz auf der ζ-Fläche und einen andern auf der Kurve. Die Gleichung der Berührungsebene ist dann:

$$Z = X\frac{\partial z}{\partial x} + Y\frac{\partial z}{\partial y} + z - x\frac{\partial z}{\partial x} - y\frac{\partial z}{\partial y} \tag{3}$$

und diejenige der Tangente an der Kurve:

$$Z = Y\frac{\partial z_1}{\partial x_1} + z_1 - y_1\frac{\partial z_1}{\partial y_1}, \tag{4}$$

$$Z = aX + bY - al. \tag{5}$$

Es muss jetzt die Tangente (4, 5) in der Berührungsebene (3) liegen; aus dieser Bedingung folgt:

$$\left(a - \frac{\partial z}{\partial x}\right)\frac{\partial z_1}{\partial y_1} = a\frac{\partial z}{\partial y} - b\frac{\partial z}{\partial x}, \tag{6}$$

$$\left(a - \frac{\partial z}{\partial x}\right)\left(z_1 - y_1\frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right) = a\left(l\frac{\partial z}{\partial x} + R\right), \tag{7}$$

worin:

$$R = z - x\frac{\partial z}{\partial x} - y\frac{\partial z}{\partial y}.$$

Wir nehmen jetzt an, dass die beiden Punkte noch ganz in der Nähe der X-Achse liegen, so dass x, y, z, $x_1 - l$, y_1 und z_1 unendlich klein sind. Man hat dann:

$$\left.\begin{aligned}
z &= {}^1\!/_2\, rx^2 + sxy + {}^1\!/_2\, ty^2 + \cdots, \\
\frac{\partial z}{\partial x} &= rx + sy + \cdots, \\
\frac{\partial z}{\partial y} &= sx + ty + \cdots, \\
R = z - x\frac{\partial z}{\partial x} - y\frac{\partial z}{\partial y} &= -{}^1\!/_2\, rx^2 - sxy - {}^1\!/_2\, ty^2 - \cdots, \\
z_1 &= {}^1\!/_2\, r_1 y_1^2 + {}^1\!/_6\, \mu_1 y_1^3 + \cdots, \\
\frac{\partial z_1}{\partial y_1} &= r_1 y_1 + {}^1\!/_2\, \mu_1 y_1^2 + \cdots, \\
z_1 - y_1\frac{\partial z_1}{\partial y_1} &= -{}^1\!/_2\, r_1 y_1^2 - {}^1\!/_3\, \mu_1 y_1^3 - \cdots
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Beschränkt man sich auf Grössen der ersten Ordnung, so folgt aus (7):

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 0, \tag{9}$$

und aus (6) erhält man:

$$\frac{\partial z}{\partial y} = \frac{\partial z_1}{\partial y_1}. \tag{10}$$

Infolge der Gleichungen (8) kann man für (9) und (10) schreiben:

$$rx + sy = 0,$$
$$sx + ty = r_1 y_1.$$

Löst man aus diesen beiden Gleichungen y auf, so findet man:

$$y = \frac{r r_1}{f} y_1, \tag{11}$$

worin:

$$f = rt - s^2.$$

Da die ζ-Fläche in jedem Punkt nach unten konvex-konvex ist, so sind r und f positiv; r_1 kann jedoch sowohl positiv als negativ sein. Befindet sich der Berührungspunkt nämlich auf dem nach unten konvexen Teil der Kurve $A'' a'' b'' B''$ der Fig. 1, dann ist r_1 positiv; liegt der Punkt jedoch auf dem nach unten konkaven Teil, so ist r_1 negativ. Aus (11) folgt nun, dass y und y_1 das gleiche Zeichen haben, wenn r_1 positiv ist; dass beide jedoch entgegengesetzte Zeichen haben, wenn r_1 negativ ist. Hieraus kann man jetzt das Folgende ableiten. Sei in Fig. 11 die Gerade $v' a l' m' b s'$ die Projektion der Kurve $A'' a'' b'' B''$ der Fig. 1 auf die Ebene des Dreiecks, und $v t l m t s$ diejenige der Berührungskurve, welche auf der ζ-Fläche liegt. Die Punkte a und b sind die Projektionen der Punkte a'' und b'' der Fig. 1, und l' und m' sind die Projektionen der Inflektionspunkte, welche in Fig. 1 den konkaven Teil der Kurve von dem konvexen trennen. Geht man in Fig. 11 also von v' nach s', so ist r_1 bis l' positiv, von l' bis m' jedoch negativ und weiter wieder positiv. Hieraus folgt, dass die Konjugationslinien eine Lage haben müssen, wie es in der Figur gezeichnet ist. Aus (11) folgt nämlich, dass bei positiven Werten von r, y und y_1 das gleiche Zeichen haben; nimmt man z. B. ta als X-Achse, so sieht man, dass, wenn man den einen Berührungspunkt einer neuen Ebene auf $a l'$ wählt, der andere Berührungspunkt auf der gleichen Seite von ta liegen muss, also irgendwo auf $t l$. Solange der eine der Berührungspunkte auf $v' l'$ oder auf $m' s'$ liegt, bewegen die beiden Berührungspunkte sich also in derselben Richtung. Wenn der eine Berührungspunkt sich jedoch zwischen l' und m' befindet, so folgt aus (11), dass die beiden Berührungspunkte sich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Wenn

in Fig. 11 der eine Berührungspunkt sich z. B. von n' aus nach m' bewegt, so verschiebt der andere sich in der andern Richtung, nämlich nach m.

Wir müssen jetzt noch untersuchen, welche Form die Kurve in den Punkten l und m aufweisen wird. Nehmen wir einen dieser Punkte, z. B. m als Ursprung des Koordinatensystems, so dass $m m'$ die Projektion der X-Achse ist.

Wir gehen wieder von den Gleichungen (6) und (7) aus, welche für jeden Berührungspunkt gelten. Da für den Punkt m' $r_1 = 0$, so hat man jetzt:

$$\frac{\partial z_1}{\partial y_1} = {}^1/_2 \mu_1 y_1^2 + \cdots \quad \text{und:} \quad z_1 - y_1 \frac{\partial z_1}{\partial y_1} = -{}^1/_3 \mu_1 y_1^3 - \cdots$$

Substituiert man diese Werte in (6) und (7), so folgt nach Elimination von y_1:

$$ {}^9/_8 \mu_1 a \left[a\left(l\frac{\partial z}{\partial x} + R\right)^2 - \frac{\partial z}{\partial x}\left(l\frac{\partial z}{\partial x} + R\right)^2\right] = \left(a\frac{\partial z}{\partial y} - b\frac{\partial z}{\partial x}\right)^3. \tag{12}$$

Wenn man in dieser Gleichung (7) den Wert von $\frac{\partial z}{\partial x}$ aus (8) substituiert, so erhält man:

$$(rx + sy)^2 = T^{(3)} + T^{(4)} + T^{(5)}, \tag{13}$$

wenn man nämlich durch $T^{(3)}$, $T^{(4)}$ und $T^{(5)}$ die Glieder angibt, welche von der dritten, vierten und fünften Ordnung sind.

Wir nehmen jetzt ein neues Koordinatensystem, in dem die Gerade $rx + sy$ die X-Achse bildet. Diese neue X-Achse bildet mit der vorigen einen Winkel α, welcher bestimmt ist durch:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{r}{s}.$$

Die Gleichung (13) verwandelt sich nun in:

$$Y^2 = p_1 Y^3 + p_2 Y^2 X + p_3 Y X^2 + p_4 X^3 + T^{(4)} + T^{(5)}, \tag{14}$$

in der $T^{(4)}$ und $T^{(5)}$ andere Werte haben als in (13).

Wir müssen uns jetzt fragen, welche unendlich kleinen Werte von X und Y Gleichung (14) genügen. Man findet:

$$Y^2 = p_4 X^3. \tag{15}$$

Diese Kurve besteht aus zwei Zweigen, welche in dem Ursprung beider die X-Achse berühren, und welche an verschiedenen Seiten der X-Achse liegen. Es folgt also daraus, dass in Fig. 11 die Kurve in l und m einen Wendepunkt aufweist.

Bei den isodimorphen Mischkristallen sind die Verhältnisse ganz anders. Wir haben gesehen, dass die Kurve tsv der Fig. 6 auch bei

isodimorphen Mischkristallen auftritt; die Fortsetzung dieser Kurve in t ist jedoch ganz anders als in Fig. 11 gezeichnet. Bei den isodimorphen Mischkristallen sind vt und st zwei verschiedene Kurven, welche sich beide durch t weiter fortsetzen. Kurve vt endet irgendwo in einem Punkt der Seite CB (Fig. 6) zwischen s und B, und Kurve st in einem Punkt auf CA zwischen v und A. Die Kurve mnl der Fig. 11 ist also dabei verschwunden.

Die ternären Erstarrungskurven.

Nachdem wir in dieser und der vorigen Abhandlung einige Isothermen abgeleitet haben, werden wir jetzt die ternären Erstarrungskurven etwas genauer in Betracht ziehen.

Wenn wir wieder annehmen, dass aus den ternären Schmelzen sich nur binäre Mischkristalle ausscheiden können, so kann man verschiedene Fälle ableiten. Bei unsern vorigen Ableitungen der Isothermen haben wir die Einteilung gegründet auf die Art der Mischkristalle und die Form der binären Erstarrungskurven.

Wir werden jetzt die Einteilung in Typen auf die Art der Mischkristalle und der ternären Erstarrungskurven gründen.

Isomorphe Mischkristalle.

Die ternären Schmelzen erstarren zu einer kontinuierlichen Reihe binärer Mischkristalle derselben Art. Es tritt dann nur eine ternäre Erstarrungskurve auf, wobei drei Typen zu unterscheiden sind, nämlich:

Typus a. Die ternäre Erstarrungskurve hat weder eine Maximum-, noch eine Minimumtemperatur.

Typus b. Die ternäre Erstarrungskurve weist eine Maximumtemperatur auf.

Typus c. Die ternäre Erstarrungskurve weist eine Minimumtemperatur auf.

Die ternären Schmelzen erstarren zu einer Reihe binärer Mischkristalle derselben Art mit einer Lücke. Es treten dann drei ternäre Erstarrungskurven auf, welche in einem Punkt zusammen kommen. Es sind hierbei dann zwei Typen zu unterscheiden, nämlich:

Typus d. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein Umwandlungspunkt.

Typus e. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein eutektischer Punkt.

Isodimorphe Mischkristalle.

Die ternären Schmelzen erstarren zu zweierlei Kristallarten binärer Mischkristalle. Es treten dann drei ternäre Erstarrungskurven auf,

welche in einem Punkt zusammen kommen. Es sind hierbei dann zwei Typen zu unterscheiden:

Typus f. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein Umwandlungspunkt.

Typus g. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein eutektischer Punkt.

Wir werden jetzt die verschiedenen Typen der ternären Erstarrungskurven mit Hilfe der ζ-Fläche ableiten. Nehmen wir erst den Fall, dass die ternären Schmelzen zu einer kontinuierlichen Reihe binärer Mischkristalle derselben Art erstarren. Der Kegel CAB ist also in jedem Punkt nach unten konvex, und wir nehmen erst eine so niedrige Temperatur, dass dieser Kegel ganz unterhalb der ζ-Fläche liegt. Bei Temperaturerhöhung werden Kegel und ζ-Fläche sich berühren; diese Berührung kann auf drei ganz voneinander verschiedenen Weisen stattfinden, woraus dann auch die drei Typen a., b. und c. der Erstarrungskurven abzuleiten sind.

Typus a. Nehmen wir an, dass die erste Berührung in einem Punkt auf der Grenzebene BC stattfindet, und sei p in Fig. 12 die Projektion dieses Punktes. Bei weiterer Temperaturerhöhung entsteht nun eine Schnittkurve, welche anfangs in zwei Punkten auf der Grenzebene CB endet; man sieht nun leicht ein, dass eine Doppelberührungsebene auftritt, welche nämlich den Kegel CAB und die ζ-Fläche berührt. In dieser Ebene liegt ein Dreieck CML; C gibt die Komponente an, M ist der Punkt, in welchem die Schnittlinie dieser Ebene mit der Grenzebene AB die ζ-Kurve der Mischkristalle berührt; Punkt L ist der Berührungspunkt der Ebene mit der ζ-Fläche. Das Dreieck ist also das Dreiphasendreieck CML. Bei Temperaturerhöhung ändert dieses Dreieck seine Lage; Punkt C bleibt jedoch in der Grenzlinie C liegen. Punkt M bewegt sich in der Grenzebene AB und Punkt L irgendwo oberhalb des Dreiecks. Projizieren wir jetzt den geometrischen Ort des Punktes L auf das Dreieck, so muss eine Kurve auftreten; diese Kurve gibt dann die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche mit der Komponente C und den Mischkristallen im Gleichgewicht sein kann. Man sieht nach dem Vorigen auch leicht ein, dass auch die Mischkristalle ihre Zusammensetzung ändern; man kann also auch den geometrischen Ort des Punktes M bestimmen; dieser ist jedoch eine

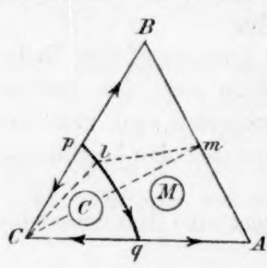


Fig. 12.

mit Seite AB zusammenfallende Linie. Im folgenden werde ich nur allein die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten betrachten; diejenigen der Mischkristalle, welche mit diesen Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein können, wird der Leser selbst leicht auffinden können.

Wir haben jetzt gesehen, dass bei bestimmter Temperatur der Kegel CAB die ζ-Fläche erst in einem Punkt auf der Grenzebene BC berührt, und dass bei weiterer Temperaturerhöhung das Dreiphasendreieck CML auftritt. Sei Clm die Projektion dieses Dreiecks; man sieht nämlich leicht ein, dass der Punkt l zwischen den beiden Geraden CB und Cm liegen muss. Bei Temperaturerhöhung bewegen die Punkte l und m sich nach Seite CA, und wenn der Kegel CAB die ζ-Fläche wieder in einem Punkt, jetzt jedoch auf der Grenzebene AC, berührt, so fällt l mit q und m mit A zusammen.

Die Flüssigkeit l durchläuft also bei Temperaturänderung die Kurve plq, welche eine ternäre Erstarrungskurve ist; sie gibt nämlich die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten des Systems $C + M + L$ an; die in der Figur mit Kreisen umgebenen Buchstaben C und M geben die Felder an, in denen die Komponente C und die Mischkristalle M auftreten.

Die Kurve plq fängt also in dem Punkt p an; dieser ist der eutektische Punkt des binären Systems CB; sie endet in dem eutektischen Punkt q des Systems AC. Wir haben also angenommen, dass die eutektische Temperatur der Stoffe B und C niedriger ist als diejenige von A und C. Die Pfeilchen geben die Richtung nach höhern Temperaturen an, und nicht, wie in der vorigen Abhandlung, die Richtung, in der die Flüssigkeit bei der Erstarrung ihre Zusammensetzung ändert. Da auf der Seite AB verschiedene Fälle möglich sind, so habe ich da keine Pfeilchen gesetzt; es kann nämlich für das binäre System AB eine der Typen 1., 2. oder 3. gelten. Nehmen wir an, dass AB dem Typus 1. angehört; die Temperatur nimmt dann in dem binären System von A nach B oder von B nach A zu, je nachdem A oder B den niedrigsten Schmelzpunkt hat. Es kann jedoch auch vorkommen, dass die binäre Erstarrungskurve AB ein Maximum aufweist; es muss dann, wenn m dieses Maximum angibt, die Temperatur von A und B aus nach m zunehmen; umgekehrt muss die Temperatur abnehmen, wenn m eine Minimumtemperatur angibt, so dass die binäre Erstarrungskurve dem Typus 3. angehört.

Typus b. In Fig. 13 gibt prq die ternäre Erstarrungskurve an, wenn in dieser eine Maximumtemperatur auftritt; p und q sind wieder eutektische Punkte; r ist der Maximumpunkt.

Man kann diese Kurve wieder in ähnlicher Weise ableiten, wie die vorige. Denken wir uns erst den Kegel CAB ganz unterhalb der ζ-Fläche; bei Temperaturerhöhung tritt erst ein Berührungspunkt auf der einen, danach auf der andern Grenzebene auf, so dass dann zwei Dreiphasendreiecke auftreten. An den beiden Seiten durchschneidet der Kegel dann die ζ-Fläche; in der Mitte liegt er jedoch noch unterhalb dieser. Bei weiterer Temperaturerhöhung nähern die beiden Schnittkurven einander, und der unterhalb der ζ-Fläche liegende Teil des Kegels wird fortwährend kleiner. Bei der Maximumtemperatur tritt eine neue Berührung auf; alle Erzeugenden des Kegels durchschneiden die ζ-Fläche; nur eine berührt diese in einem Punkt, dessen Projektion durch den Punkt r angegeben ist. Die beiden Dreiphasendreiecke fallen dann auch in der Geraden Cr zusammen. Hieraus folgt, dass die Zusammensetzung der Mischkristalle, welche bei der Maximumtemperatur auftreten, durch den Schnittpunkt der Geraden Cr mit der Seite AB angegeben ist.

In der Figur sind zwei Dreiphasendreiecke derselben Temperatur dargestellt; aus einer Betrachtung der ζ-Fläche und des Kegels folgt, dass sie eine Lage haben müssen, wie sie in der Figur gezeichnet ist.

Will man auch noch die binäre Erstarrungskurve auf Seite AB in Betracht ziehen, so sind dabei wieder die drei Typen 1., 2. und 3. zu unterscheiden.

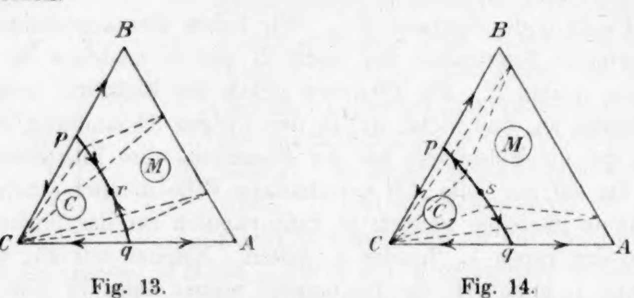


Fig. 13. Fig. 14.

Typus c. Dieser Typus entsteht auf ganz andere Weise als die beiden vorigen. Nehmen wir erst wieder an, dass der Kegel CAB ganz unterhalb der ζ-Fläche liegt. Bei Temperaturerhöhung tritt dann Berührung ein; der Berührungspunkt liegt in diesem Fall jedoch nicht in einer der Grenzebenen, sondern irgendwo auf der ζ-Fläche selbst. Sei s in Fig. 14 die Projektion dieses Punktes. Es liegt bei dieser Temperatur der Kegel ganz unterhalb der ζ-Fläche, von dem Berührungspunkt abgesehen. Es unterscheidet sich hierin diese Berührung von derjenigen in Typus b., bei welcher Kegel und ζ-Fläche einander noch durchschneiden.

Erhöht man die Temperatur, so treten zwei Dreiphasendreiecke CML auf, und diese müssen eine Lage haben, wie sie in Fig. 14 dargestellt ist. Da von s aus die Temperatur nach p und q höher wird, so folgt daraus, dass die Minimumtemperatur des ternären Systems niedriger ist, als die eutektischen der beiden binären Systeme.

Vergleicht man die beiden Figg. 13 und 14 miteinander, so sieht man, dass die Dreiphasendreiecke in beiden Figuren eine andere Lage haben. Wenn wir die Seite, welche den Eckpunkt C mit einem Punkt der Seite AB verbindet, die Grundlinie des Dreiecks nennen, so kann man sagen, dass beide Dreiphasendreiecke einander die Grundlinie zuwenden, wenn eine Maximumtemperatur auftritt (Fig. 13); dass sie diese jedoch voneinander abwenden, wenn eine Minimumtemperatur auftritt (Fig. 14).

Wenn die ternären Schmelzen zu einer Reihe binärer Mischkristalle derselben Art mit einer Lücke erstarren, so hat der Kegel CAB einen nach unten konkaven Teil. Man kann also eine Doppelberührungsebene konstruieren, welche den Kegel nach zwei Erzeugenden berührt. Diese zwei Erzeugenden und die Doppeltangente der ζ-Kurve der Mischkristalle bilden das Dreiphasendreieck CM_aM_b; dieses Dreieck gibt ein Gleichgewicht an zwischen der festen Komponente C und den beiden Grenzmischkristallen M_a und M_b. Statt des Kegels CAB mit seinem konkaven Teil betrachten wir also nur die beiden konvexen Teile und die Doppelberührungsebene.

Ziehen wir jetzt die ζ-Fläche in Betracht; diese kann die Doppelberührungsebene berühren in einem Punkt i n n e r h a l b oder a u s s e r h a l b des Dreiphasendreiecks. Diesen beiden Fällen der Berührung müssen die Typen d und e folgen, welche wir jetzt näher betrachten.

T y p u s d. Nehmen wir erst an, dass der Punkt, in dem die ζ-Fläche die Doppelberührungsebene des Kegels berührt, ausserhalb des Dreiphasendreiecks CM_aM_b liegt. Sei t in Fig. 15 die Projektion dieses Punktes; es entsteht dann ein Viereck wie in Fig. 4 durch $Ctab$ angegeben, so dass die vier Phasen:

$$C + L_t + M_a + M_b$$

miteinander im Gleichgewicht sein können. Erniedrigt man die Temperatur ein wenig, so liegt die ζ-Fläche oberhalb der Doppelberührungsebene, und es treten jetzt, wie leicht einzusehen ist, die zwei Dreiphasendreiecke CM_aM_b und CML auf (Fig. 3). Da das System CM_aM_b keine Flüssigkeit enthält, ist es in Fig. 15 auch nicht angegeben; die Flüssigkeit L des Systems CML ist in Fig. 3 durch t angegeben, und

dieser Punkt durchläuft bei Temperaturerniedrigung die Kurve tp der Fig. 15.

Erhöht man die Temperatur oberhalb derjenigen, welche der Isotherme der Fig. 4 angehört, so durchschneidet die ζ-Fläche die Doppelberührungsebene des Kegels CAB. Es treten jetzt zwei neue Dreiphasendreiecke auf, nämlich CML und $M_a M_b L$. Das System CML ist in Fig. 5 durch das Dreieck Cmv und $M_a M_b L$ durch das Dreieck abt angegeben. Die beiden Flüssigkeiten v und t der Fig. 5 durchlaufen bei Temperaturerhöhung die Kurven tq und tu der Fig. 15.

In dem Punkt t der Fig. 15 kommen also drei Kurven zusammen; tq und tu gehen von diesem Punkt aus nach höhern, tp jedoch nach niedrigern Temperaturen. Auf den beiden Kurven pt und tq hat man neben dem festen Stoff C noch Mischkristalle als feste Phase; die Mischkristalle dieser beiden Kurven sind jedoch ganz verschieden. In der Reihe der Mischkristalle hat man ja eine Lücke, und die Grenzmischkristalle jeder Temperatur haben wir M_a und M_b genannt; wir werden jetzt die Mischkristalle, deren Zusammensetzung zwischen A und M_a liegt, M_A nennen; ebenso werden wir Mischkristalle mit einer Zusammensetzung zwischen B und M_b durch M_B angeben.

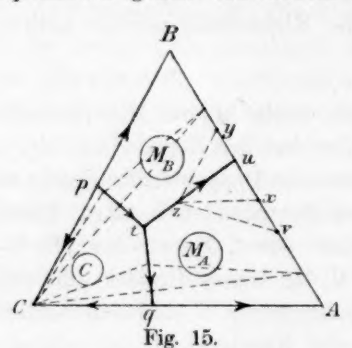


Fig. 15.

Die Kurve pt gibt also das Gleichgewicht: $C + M_B + L$ an; Kurve qt das System: $C + M_A + L$. Gehen wir jetzt von p aus den Kurven pt und tq entlang nach q. Man sieht dann, dass die eutektische Temperatur (q) des Systems CA höher angenommen ist als diejenige (p) des Systems CB. Für den Punkt p selbst hat man natürlich $M_B = B$; in dem Punkt t ist $M_B = M_b$ dieser Temperatur geworden; ebenso ist M_A dort gleich M_a und in q ist $M_A = A$.

Nach allen dem Vorigen sieht man leicht, dass bei der Temperatur des Punktes t zwischen den Phasen C, L, M_a und M_b die Reaktion:

$$C + M_b \rightleftarrows M_a + L$$

stattfindet. Da unterhalb dieser Temperatur also noch ein Gleichgewicht mit Flüssigkeit, nämlich $C + M_b + L$, auftreten kann, so ist sie keine eutektische. Sie ist, wie man sieht, eine Umwandlungstemperatur, da die Mischkristalle M_b bei Wärmezufuhr in M_a umgewandelt werden.

Betrachten wir jetzt das System: $M_A + M_B + L$, das in der Figur durch tu angegeben ist, etwas näher. Da dieses System durch das

Dreiphasendreieck $M_a M_b L$ bestimmt wird, dessen Grundlinie die Doppeltangente ist, so sieht man leicht, dass M_A und M_B bei jeder Temperatur M_a und M_b gleich sind. Es verschwindet dieses System $M_a + M_b + L$ in dem Punkt u, nämlich dann, wenn die Flüssigkeit L die binäre Flüssigkeit u ist. Es sind hierbei wieder zwei Fälle zu unterscheiden; es kann nämlich der Punkt u ein eutektischer oder ein Umwandlungspunkt des Systems AB sein. Nehmen wir erst an, dass Punkt u ein eutektischer ist, dass das System AB also dem Typus 5 angehört. Der Punkt u muss dann eine Lage haben zwischen dem Punkte a und b, wie sie auch der Punkt t in Fig. 9 besitzt. Wenn man sich in Fig. 15 den Punkt z in die Nähe des Punkts u versetzt denkt, so muss das Dreieck $M_a M_b L$ eine Lage haben wie vyz, worin v und y die beiden Grenzmischkristalle und z die Lösung darstellen. Wenn das binäre System AB jedoch dem Typus 4. angehört, Punkt u also ein binärer Umwandlungspunkt ist, so wird das Dreiphasendreieck $M_a M_b L$ eine Lage haben wie vxz.

Man sieht also, dass für Typus d. zwei Fälle zu unterscheiden sind, je nachdem das binäre System AB dem Typus 4. oder 5. angehört.

Typus e. Bisher nahmen wir an, dass die ζ-Fläche die Doppelberührungsebene des Kegels CAB in einem Punkt ausserhalb des Dreiphasendreiecks $CM_a M_b$ berührt. Wir nehmen jetzt an, dass dieser Berührungspunkt innerhalb dieses Dreiecks liegt. Sei d in Fig. 2 die Projektion disses Punktes. Es können die vier Phasen:

$$C + M_a + M_b + L$$

bei dieser Temperatur miteinander im Gleichgewicht sein. Erniedrigt man die Temperatur ein wenig, so kommt die ζ-Fläche oberhalb des Dreiphasendreiecks $CM_a M_b$ zu liegen; es tritt also nur noch ein Gleichgewicht zwischen festen Phasen, nämlich der Komponente C und den beiden Grenzmischkristallen M_a und M_b auf. Bei Temperaturerhöhung durchschneidet das Dreiphasendreieck die ζ-Fläche, und, wie man leicht einsieht, werden dann, wie es in Fig. 16 abgebildet ist, drei Dreiphasendreiecke auftreten, welche die Gleichgewichte $C + M_A + L$, $C + M_B + L$ und $M_a + M_b + L$ darstellen.

Es folgt also daraus, dass zwischen den Phasen C, M_a, M_b und L die Reaktion:

$$C + M_a + M_b \rightleftarrows L$$

stattfindet, so dass diese Temperatur die eutektische ist.

Es müssen also in Fig. 16 vom Punkte d aus drei Kurven nach höhern Temperaturen gehen; Kurve pd gibt das Gleichgewicht $C + M_B + L$ an; Kurve qd das Gleichgewicht $C + M_A + L$, während $M_a + M_b + L$ durch du angegeben wird.

Es sind natürlich wieder zwei Fälle zu unterscheiden, da der Punkt u wieder sowohl ein Umwandlungspunkt, wie ein eutektischer sein kann. Im ersten Falle haben wir in der Seite AB die Dreiphasendreiecke $M_a M_b L$ eine Lage wie vxz, im zweiten Fall wie xyz.

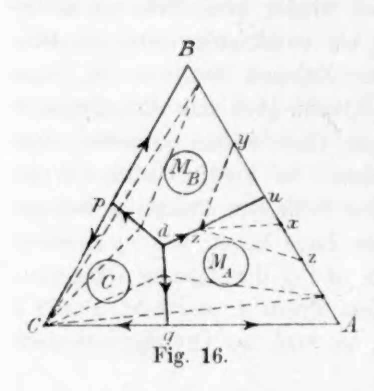


Fig. 16.

Aus den beiden Figg. 15 und 16 ersieht man, dass sowohl die eutektische, wie die Umwandlungstemperatur binärer Mischkristalle durch Zusatz eines dritten Stoffes erniedrigt wird. Auch sieht man noch, dass sowohl ein binärer eutektischer Punkt, wie ein binärer Umwandlungspunkt durch Zusatz eines dritten Stoffes sowohl in einen ternären Umwandlungspunkt, wie in einen eutektischen Punkt umgewandelt werden kann.

Typus f. und g. Wir müssen jetzt noch den Fall betrachten, das die binären Mischkristalle sich in zweierlei Kristallarten abscheiden. Wie wir in dem ersten Teil, bei der Ableitung der Isothermen, gesehen haben, ist dieser Fall dem Typus d. und e. ähnlich. Typus f. wird sich also darstellen lassen, wie Typus d. in Fig. 15 abgebildet ist; Typus g. etwa wie Typus e. in Fig. 16. Bei den Typen d. und e. geben M_A und M_B Mischkristalle derselben Art an; bei den Typen f. und g. bedeuten sie jedoch Mischkristalle verschiedener Kristallarten.

Wir haben bisher für die verschiedenen Typen nur die einfachsten Fälle betrachtet; es gibt jedoch auch noch andere, die komplizierter sind. Nehmen wir als Beispiel Typus d.: der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein Umwandlungspunkt. Wie wir schon gesehen haben, ist dieser Umwandlungspunkt bestimmt durch den Berührungspunkt der ζ-Fläche mit der Doppelberührungsebene des Kegels CAB; er muss ferner ausserhalb des Dreiphasendreiecks $CM_a M_b$ liegen. Erniedrigt man z. B. die Temperatur, so kommt die ζ-Fläche ganz oberhalb der Doppelberührungsebene zu liegen, und es kann, wie schon abgeleitet worden ist, die Kurve tp der Fig. 15 entstehen. Man sieht jedoch leicht, dass noch etwas anderes stattfinden kann, nämlich, dass bei bestimmter Temperatur die ζ-Fläche den Kegel CAB noch in einem Punkt berührt. Man wird dann auf der Kurve tp der Fig. 15 ein Temperaturminimum erhalten, so dass man von p aus nach t zu nicht immer zu höhern Temperaturen gelangt, sondern erst zu niedrigern, und da-

nach erst zu höhern. Dieser Fall wird dem Leser wohl genügen, um die andern möglichen Änderungen in den Typen d., e., f. und g. anzubringen.

Wir werden jetzt noch eine Komplikation ganz anderer Art in Betracht ziehen. Es ist nämlich bekannt, dass einige binäre Flüssigkeiten bei Temperaturerhöhung sich entmischen und zwei flüssige Schichten bilden, und dass umgekehrt zwei flüssige Schichten bei Erwärmung verschwinden und eine homogene Flüssigkeit bilden können.

Etwas ähnliches kann auch bei den binären Mischkristallen auftreten. Nehmen wir erst an, dass unterhalb einer bestimmten Temperatur die Mischkristalle eine ununterbrochene Reihe bilden, und dass oberhalb dieser Temperatur die Reihe der Mischkristalle eine Lücke aufweist. Es ist diese Temperatur dann eine kritische Temperatur für die Grenzmischkristalle, und da die Lücke der Mischkristalle bei Temperaturerniedrigung verschwindet, werden wir diese eine kritische Minimumtemperatur nennen. Die ζ-Kurve der Mischkristalle wird also bei niedrigen Temperaturen ganz nach unten konvex sein; bei höhern Temperaturen hat sie jedoch einen nach unten konkaven Teil, so dass zwei Wendepunkte auftreten. Bei Temperaturerniedrigung werden die beiden Wendepunkte sich nähern, und bei der kritischen Temperatur fallen sie in den kritischen Punkt zusammen, welcher die Zusammensetzung der kritischen Mischkristalle angibt.

Es kann noch ein anderer Fall auftreten, nämlich der, dass die kritische Temperatur ein Maximum ist. Unterhalb dieser tritt in der Reihe der Mischkristalle dann eine Lücke auf, welche oberhalb dieser Temperatur verschwindet. Wir werden jetzt den Einfluss dieser Erscheinungen auf die Erstarrungskurve näher betrachten.

Die kritische Temperatur ist ein Minimum.

Die binären Mischkristalle bilden also unterhalb dieser Temperatur eine ununterbrochene Reihe; oberhalb dieser tritt eine Lücke auf. Unterhalb dieser Temperatur ist die ζ-Kurve der Mischkristalle also nach unten konvex, oberhalb dieser hat sie jedoch einen konkaven Teil.

Bei niedrigen Temperaturen ist der Kegel *CAB* also ganz konvex und liegt unterhalb der ζ-Fläche. Bei Temperaturerhöhung werden Kegel *CAB* und ζ-Fläche sich berühren, und es können dabei die Typen a., b. und c. auftreten, welche durch die Figg. 12, 13 und 14 dargestellt sind. Nehmen wir als Beispiel Typus c., so dass die ternäre Erstarrungskurve (Fig. 14) eine Minimumtemperatur aufweist.

Die erste Berührung des Kegels mit der ζ-Fläche wird also in

einem Punkt stattfinden, dessen Projektion in Fig. 17 durch m angegeben ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung treten dann zwei Dreiphasendreiecke auf, und einerseits entsteht die ternäre Erstarrungskurve mp, anderseits mq. Bei der kritischen Temperatur tritt in der ζ-Kurve der Mischkristalle der kritische Punkt auf. Wir legen durch diesen Punkt die Tangente und durch diese eine Ebene, welche die ζ-Fläche berührt. Sei k in Fig. 17 die Projektion dieses Berührungspunktes. Es kann also die Flüssigkeit k mit den kritischen Mischkristallen im Gleichgewicht sein. Bei noch höhern Temperaturen entstehen aus dem kritischen Punkt der ζ-Kurve zwei Wendepunkte; in der ζ-Kurve tritt also ein nach unten konkaver Teil auf, so dass ein Dreiphasendreieck LM_AM_B auftritt, wodurch die Erstarrungskurve ku entsteht. Vergleicht man Fig. 17 mit 14, so sieht man, dass in beiden die Erstarrungskurve pq, nämlich $C + M + L$ auftritt; in Fig. 17 hat man jedoch noch eine neue Erstarrungskurve, nämlich ku, welche das Gleichgewicht $M_A + M_B + L$ angibt. Einerseits endet sie auf Seite AB in dem Punkt u, welcher sowohl ein eutektischer, wie ein Umwandlungspunkt der binären Mischkristalle sein kann; anderseits endet sie in einem Punkt k, welcher die Lösung angibt, die bei der kritischen Temperatur mit den kritischen Mischkristallen im Gleichgewicht sein kann. Wir haben vorausgesetzt, dass die kritische Temperatur der binären Mischkristalle höher ist, als die Minimumtemperatur der ternären Erstarrungskurve pmq. Punkt k gehört also einer höhern Temperatur an als Punkt m; diese kann jedoch niedriger sein als diejenige des Punktes p oder q.

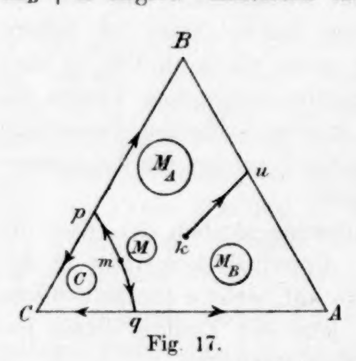


Fig. 17.

Es besteht natürlich die zufällige Möglichkeit, dass Punkt k mit einem der Punkte der Kurve pmq zusammenfällt, z. B. mit einem Punkt des Teils mq. Man kann die Figur, welche dann entsteht, auch aus Fig. 15 ableiten. Lässt man nämlich auf der Kurve pt der Fig. 15 eine Minimumtemperatur auftreten in einem Punkt m, so werden beide Figuren, was die Lage der Erstarrungskurven betrifft, vollkommen übereinstimmen. Es besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied; der Punkt t der Fig. 15 ist nämlich ein Umwandlungspunkt mit den Phasen $C + M_a + M_b + L$; der Punkt k ist aber ein Punkt mit den Phasen $C + M + L$, worin M die kritischen Mischkristalle bedeuten. Im Punkt k

tritt also keine Umwandlung ein, und die Kurve weist in diesem Punkt folglich auch keine Diskontinuität auf.

Bei der Ableitung der Fig. 17 haben wir vorausgesetzt, dass die ternäre Erstarrungskurve pq eine Minimumtemperatur aufweist; man sieht jedoch leicht ein, dass man auch bei den Typen a. und b. etwas ähnliches erhalten kann, so dass die Figg. 12 und 13 auftreten, in denen noch eine Kurve ku vorkommt, wie in Fig. 17.

Die Untersuchung dieser Fälle und weiterer Komplikationen überlasse ich dem Leser.

Die kritische Temperatur ist ein Maximum.

Unterhalb dieser Temperatur tritt also in der Reihe der Mischkristalle eine Lücke auf, welche bei der kritischen Temperatur verschwindet. Wie schon abgeleitet wurde, kann man, solange in der Reihe der Mischkristalle eine Lücke auftritt, die Typen d. und e. unterscheiden, welche durch die Figg. 15 und 16 dargestellt sind.

Betrachten wir erst Typus d. Bei der Umwandlungstemperatur tritt in dem Punkt t der Fig. 15 die Kurve tu auf, welche das Gleichgewicht $L + M_A + M_B$ kennzeichnet. Wie in dem Vorigen abgeleitet wurde, erhält man das Dreiphasendreieck $L M_A M_B$, wenn man durch die Doppeltangente der ζ-Kurve eine Berührungsebene an die ζ-Fläche legt. Bei der kritischen Temperatur der Mischkristalle verschwindet der konkave Teil der ζ-Kurve, und es bleibt nur noch ein kritischer Punkt übrig. Oberhalb dieser Temperatur ist das Gleichgewicht $L + M_A + M_B$ also verschwunden, so dass die Kurve tu der Fig. 15 in einem Punkt k aufhören wird. Man erhält dann Fig. 18. Aus dem Vorigen folgt leicht, wie der Punkt k zu finden ist. Man muss einfach durch den kritischen Punkt der ζ-Kurve eine Tangente legen und durch diese Tangente eine Ebene, welche die ζ-Fläche berührt. Die Projektion dieses Berührungspunktes gibt den Punkt k an. Die Flüssigkeit k ist also diejenige, welche mit den kritischen Mischkristallen im Gleichgewicht sein kann.

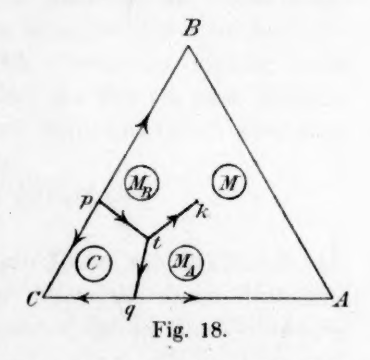


Fig. 18.

Man wird leicht einsehen, dass für den Fall des Typus e. etwas ähnliches auftreten kann; man erhält dann Fig. 16, wobei jedoch die

Kurve du sich nicht bis zur Seite AB fortsetzt, sondern auch hier in einem Punkt innerhalb des Dreiecks endet.

Wir haben gesehen, dass man für die ternären Erstarrungskurven die fünf Typen a., b., c., d. und e. unterscheiden kann, wenn nämlich die Schmelzen zu binären Mischkristalle derselben Art erstarren. Wenn jedoch für die Grenzmischkristalle noch eine kritische Temperatur auftritt, so sind, wie wir gesehen haben, noch andere Typen möglich, welche man die Typen a'., b'., c'., d'. und e'. nennen kann, und von welchen c'. und d'. in den Figg. 17 und 18 abgebildet sind.

Wird fortgesetzt.

Leiden, Anorg. chem. Laboratorium der Universität,
Januar 1905.

Über das Gleichgewicht zwischen einer Stickstoffbase und organischen Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von

Herbert F. Sill.

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Einleitung. — II. Experimentelles. — III. Versuchsergebnisse. — IV. Erörterung der Ergebnisse. — V. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Bisher sind auf dem Gebiete der chemischen Statik und Kinetik nur einzelne Reaktionen für sich untersucht worden, und allgemeine Gesetze, denen die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten folgen, sind nur wenige[1]) bekannt. Der beste Weg, solche aufzudecken, dürfte der sein, dass man verwandte Reaktionen vergleichend untersucht; Ostwalds Messung der Affinitätskonstanten der Säuren, die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der Azofarbstoffe durch Goldschmidt und seine Schüler[2]) sind gute Beispiele einer solchen vergleichenden chemischen Statik und Kinetik. Besonders wichtig dürfte es sein, die äussern Bedingungen, vor allem das Medium nach Möglichkeit zu variieren, wie es wohl zuerst von Menschutkin[3]) geschehen ist, der die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J \rightleftarrows N(C_2H_5)_4J$$

in verschiedenen Medien untersucht hat.

Diese Reaktion gehört zu der wichtigen Klasse von Reaktionen, bei denen eine Verbindung des „dreiwertigen“ Stickstoffs durch Aufnahme eines binären Stoffs, einer Säure, eines Esters u. dgl. in eine Verbindung des „fünfwertigen“ Stickstoffs übergeht.

---

[1]) Eine der wichtigsten ist die empirisch gefundene Gesetzmässigkeit, dass bei rein chemischen Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante bei einer Temperaturerhöhung um 10° sich verdoppelt. Über Ausnahmen siehe: Slator, Diese Zeitschr. 45, 513 (1903). — de Lury, Journ. Phys. Chim. 7, 239 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 670 u. 2069 (1897); **32**, 355 (1899); **33**, 893 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. **6**, 41 (1890).

Die Gleichung: $R_3N + HA \rightleftarrows R_3NHA$

stellt diese Reaktion allgemein dar. Wählt man die Reaktion einer organischen Base mit einer organischen Säure zur Untersuchung, so gewinnt man dadurch eine Reihe von Vorteilen: Zunächst lässt sich eine Reaktion finden, deren Gleichgewicht in einem bequemen Messbereich liegt und nicht zu stark nach der einen Seite verschoben ist; ferner verändern organische Ionen das Lösungsmittel meist weniger stark, so dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in weitem Bereich seine Gültigkeit behält. Es lässt sich deshalb unter Umständen die Gleichgewichtskonstante der obigen Reaktion mit der Affinitätskonstanten der Säure, der Base und eventuell des Salzes vergleichen. Schliesslich ist die Löslichkeit organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln eine grössere, so dass die Verwendung verschiedener Medien möglich wird.

Um eine so grosse Mannigfaltigkeit von Beziehungen in den Bereich des praktisch Messbaren zu bringen, muss allerdings die ternäre Stickstoffbase besondere Eigenschaften haben: sie muss, wie gesagt, mit der Säure, bzw. dem Ester usw. derart reagieren, dass das Gleichgewicht bestimmbar bleibt; sie muss zweitens sich gut neben dem Salze analysieren lassen.

Diese letzte Bedingung ist bei der von Menschutkin untersuchten Reaktion zwischen ternärer Stickstoffbase und Ester erfüllt; denn man konnte die freie Base ohne weiteres durch Titration bestimmen, weil die Reaktion so langsam verläuft, dass eine Verschiebung des Gleichgewichts während des Titrierens nicht zu befürchten ist. Hier liegt aber das Gleichgewicht stark auf der einen Seite.

Da nun die Absicht bestand, gerade ein solches Gleichgewicht in seiner ganzen Mannigfaltigkeit zu untersuchen, war man auf die Reaktion zwischen einer organischen Base und einer organischen Säure von passender, geringer Stärke angewiesen. Hier stellte sich nun zumeist eine analytische Schwierigkeit ein: die Reaktion mit der Säure verläuft praktisch momentan — wohl verursacht durch die stärkere elektrolytische Dissociation der Säure im Vergleiche zu der des Esters — und die Titration ergibt unter den günstigsten Bedingungen die Gesamtmenge der Base.

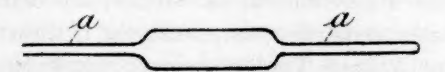
Es bot sich nun der Ausweg, eine feste Base zu verwenden, und das Gleichgewicht sich einstellen zu lassen, wenn sie im Überschuss als Bodenkörper vorhanden ist; mit der Löslichkeit derselben ist dann der Gehalt an freier Base bestimmt. Allerdings darf die Löslichkeit nicht gross sein, damit man die van't Hoffschen Gesetze für Lösungen

anwenden darf, und auch die Menge des in den betreffenden Lösungsmitteln sich bildenden Salzes muss mässig sein, damit die Löslichkeit der freien Base durch die Gegenwart ihres Salzes nicht allzusehr geändert wird.

Die sämtlichen Bedingungen erfüllte am ehesten das Cinchonin (auch Strychnin und Brucin wären wohl verwendbar gewesen); dies Alkaloid reagiert zunächst als einsäuriges Basenanhydrid, indem es durch direkte Addition einbasischer Säuren binäre Salze bildet. Das Cinchoninmolekül enthält bekanntlich zwei tertiär gebundene Stickstoffatome, von denen aber nur eines in ausgeprägtem Masse die Eigenschaft besitzt, Salze zu bilden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das eine Stickstoffatom in einem Pyridin- (bzw. Piperidinring) enthalten ist und deshalb stärker basisch sich verhält als das andere, das den Charakter eines tertiären Amins trägt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Cinchonins sind derart, dass Alkohole (Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohol wurden verwandt) und Aceton als Medien sich eignen; in Wasser und Äther ist es zu wenig löslich, um Messungen zu gestatten. Man kann das Cinchonin scharf als einsäurige Base titrieren; es ist also nicht zu befürchten, dass die schwach basischen Eigenschaften des zweiten Stickstoffatoms Verwicklungen ergeben.

II. Experimentelles.

Die Löslichkeit des Cinchonins in den verschiedenen Lösungsmitteln wurde in der Weise bestimmt, dass jedesmal der feingepulverte Stoff mit dem Lösungsmittel zusammen in einem Thermostat von 25° 24 Stunden lang geschüttelt wurde; das Schüttelgefäss hatte die in beistehender Figur



wiedergegebene Gestalt. Seine Kapazität betrug 200 ccm. Die engern Rohre (*a*) waren von 8—9 mm lichter Weite. Nach dem Schütteln wurde die Spitze des Gefässes schnell abgebrochen, damit sich die Flüssigkeit während dieser Operation nicht abkühlte, dasselbe dann wieder mit einem kleinen Gummistopfen verschlossen und eine Zeitlang in senkrechter Stellung im Thermostaten gelassen. Sobald die feste Substanz sich in der untern Spitze gesammelt hatte, wurden 20 ccm der darüberstehenden klaren Flüssigkeit abpipettiert und analysiert. Damit nichts von dem festen Pulver in die Pipette gesogen wurde, war an der letztern

mit einem kurzen Gummischlauch ein kleines, 2 mm lichtes, an seinem untern Ende nach oben gebogenes Glasrohr befestigt. Zur grössern Sicherheit befand sich noch ein winziger Baumwolleknäuel in der umgebogenen Spitze. Um zu prüfen, ob sich auch wirklich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde auch nach drei Tagen eine Titration ausgeführt: es ergab sich aber derselbe Wert der Löslichkeit wie nach 24 Stunden.

Die Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Cinchonin und den Säuren gestaltete sich folgendermassen: eine abgewogene Menge der Säure — 0·01 bis 0·02 g-Mol — wurde in einem 100 ccm Masskolben in den betreffenden Lösungsmitteln aufgelöst. Bei allen Säuren, die hinreichend stark waren, um eine Titration mit Alkali zu gestatten, wurden 10 ccm der Lösung mit CO_2-freier Natronlauge ($^1/_{10}$-norm.) und Phenolphtaleïn als Indikator titriert, um auf diese Weise sowohl den Gehalt der Lösung zu kontrollieren, wie die Reinheit der Säure zu prüfen. Diese Titration war bei allen Säuren möglich, die an Stärke die Nitrophenole übertrafen.

80 ccm der noch übrigen Lösung wurden dann in das oben beschriebene Schüttelgefäss pipettiert, in dem sich schon 3—4 g festes Cinchonin befanden; wie bei den Löslichkeitsversuchen wurde die Flasche bei 25° 24 Stunden lang geschüttelt, nachdem die Spitze zugeschmolzen worden war.

Nach dem Schütteln blieb das Gefäss in senkrechter Stellung einige Minuten im Thermostaten, bis sich die Hauptmenge des Cinchonins in der untern Spitze gesammelt hatte. Dann liess man durch Neigen der Flasche Flüssigkeit in die obere Spitze laufen, um diese von etwa dort haftenden Cinchoninstäubchen zu befreien. Erst dann wurde nach einigen Minuten die Spitze abgeschnitten, das Gefäss, das natürlich die ganze Zeit im Thermostaten verblieben war, senkrecht in diesem aufgestellt und ein Probierrohr, um etwaige Verdampfung zu vermeiden, über die offene Spitze gestülpt.

Sobald die Lösung völlig klar war, wurde, wie bei den Löslichkeitsversuchen beschrieben worden ist, Flüssigkeit herauspipettiert, und zwar 10 ccm für eine vorläufige Titration, 20 ccm für die später zu besprechenden Leitfähigkeitsversuche. Zu den verbleibenden 40 ccm wurden 40 ccm des Lösungsmittels hinzugefügt, wodurch die ursprüngliche Säurekonzentration auf die Hälfte gebracht wurde, die Spitze zugeschmolzen und die Flasche wieder geschüttelt. In einigen Fällen wurde dies ein weiteres Mal wiederholt, so dass drei verschiedene Konzentrationen gemessen wurden. Im Falle der Zimt- und der Paraamido-

benzoesäure (Tabelle 9) wurde statt auf die Hälfte auf ein Drittel verdünnt; bei der Stearinsäure (Tabelle 9) wurden die Versuche mit abgewogenen Mengen gemacht.

Die Ausführung dieser Versuche erfordert offenbar genaue Kenntnis des in der Flasche zurückbleibenden Flüssigkeitsvolumens nach der Entfernung der drei genannten Flüssigkeitsmengen. Der Gebrauch des kleinen aufgebogenen Röhrchens, das an dem Ende der 20 ccm-Pipette befestigt war, so oft die Lösung für die genaue Analyse herausgehoben wurde, verursachte die vorübergehende Entfernung eines etwas grössern Flüssigkeitsvolumens. Damit dieser kleine Überbetrag an Lösung wieder vollständig in die Flasche zurückkam, wodurch die zurückbleibende Flüssigkeitsmenge gerade den Wert von 40 ccm erhielt, wurden folgende Massregeln beobachtet:

Es wurde so viel Flüssigkeit in die Pipette gesogen, dass sie über der Marke stand und in dieser Höhe durch Zusammenquetschen eines oben befindlichen kleinen Gummischlauches gehalten wurde. Darauf wurde die Pipette so weit aus der Flasche gehoben, bis das obere Schlauchende, das die Verbindung mit dem Filtrierröhrchen besorgte, herausragte. Durch seitliches Zusammenquetschen des untern Schlauches, liess man neben der Pipettenspitze einen kleinen Luftkanal entstehen, so dass die Flüssigkeit aus dem krummen Röhrchen auslaufen konnte, während die Flüssigkeit in der Pipette durch den Luftabschluss am obern Ende nicht ausfliessen konnte; darauf wurde der untere Schlauch abgestreift und die Flüssigkeit auf die Marke eingestellt. Der kleine Baumwollpfropfen wurde mit einer Nadel herausgespiesst und wieder in die Flasche geworfen, während die in dem Knie des Röhrchens sich sammelnden Flüssigkeitstropfen ebendorthin geblasen wurden.

Dass nicht etwa Esterbildung eine bedeutende Fehlerquelle ausmache, wurde dadurch festgestellt, dass Lösungen je von Benzoesäure und Buttersäure in Methyl- und Äthylalkohol sofort nach dem Mischen, wie auch nach 24 stündigem Schütteln im Thermostaten titriert wurden; es hatte eine Abnahme der Säurekonzentration von höchstens 0·2—0·4% stattgefunden: ein Zeichen, dass diese Fehlerquelle zu vernachlässigen ist.

Die Bestimmung des gesamten Cinchonins, das in der Lösung vorhanden war, konnte sehr leicht und genau nach der von Messner[1]) empfohlenen Methode ausgeführt werden, d. h. durch Titration mit Salzsäure und Lackmoid als Indikator.

Dies Messverfahren erlaubt eine Bestimmung des Cinchonins in

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, 444 und 469.

alkoholischer Lösung selbst bei Anwesenheit eines grossen Überschusses einer Säure, wie sie genauer auch bei Abwesenheit der Säure nicht ausgeführt werden kann; allerdings darf diese nicht stärker als Essigsäure oder eine der höhern Homologen der Fettsäurereihe sein. Ich habe mich durch Vorversuche hiervon überzeugt, indem ich abgewogene Cinchoninmengen bei Gegenwart der für mich in Betracht kommenden Säuremengen in alkoholischer Lösung titrierte.

Da die Schärfe des Umschlages durch Wasser sehr ungünstig beeinflusst wird, wurde den zu titrierenden Lösungen ein gleiches Volumen Äthylalkohol zugefügt, damit diese nicht allzusehr durch die Titrationsflüssigkeit (*HCl*-Lösung) mit Wasser verdünnt wurden. Dies war bei den Amylalkohollösungen erst recht nötig, um sie mit Wasser mischbar zu machen.

Der Wunsch, die Schärfe des Umschlags nach Möglichkeit zu steigern, liess sich am besten durch folgendes Verfahren erfüllen: an der früher erwähnten 10 ccm-Portion des Reaktionsgemisches wurde eine angenäherte Cinchoninbestimmung mit $^1/_{10}$-norm. *HCl*-Lösung ausgeführt; auf Grund dieser Titration wurde nun zur genauen Messung die 20 ccm-Portion der Lösung mit 1 ccm einer konzentrierten *HCl*-Lösung aus einer 1 ccm-Pipette versetzt, und zwar war die Konzentration so gewählt, dass die zugefügte *HCl*-Menge ungefähr der zu verbrauchenden entsprach; zu diesem Behufe war eine abgestufte Folge von *HCl*-Lösungen hergestellt worden, z. B. $^1/_2$-norm., $^3/_4$-norm., normal, $^5/_4$-norm., $^7/_4$-norm., 2-norm. Die Endbestimmung geschah mit $^1/_{10}$-norm. *HCl* aus der Bürette. So war die zugefügte Wassermenge auf 3·5 ccm oder etwa 8 $^0/_0$ im Maximum beschränkt, einer Konzentration, bei der noch ein scharfer Umschlag auftritt. Bei den Säuren, die an Stärke die Fettsäuren übertrafen (untersucht wurden Benzoe-, Metaoxybenzoe- und Zimtsäure), konnte die gesamte Cinchoninmenge nicht durch Titration bestimmt werden. Zuerst wurde versucht, die Lösungen zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand zu wägen und durch Abzug der bekannten vorhandenen Säuremenge den Cinchoningehalt festzustellen. Einige Vorversuche wurden in der Weise ausgeführt, dass abgewogene Mengen Cinchonin und Säure in Äthylalkohol gelöst und in kleinen leichten Bechergläsern zur Trockne verdampft wurden; die Ergebnisse waren meist zufriedenstellend, in einigen Fällen war aber doch das Gewicht des Rückstandes um 2—4 mg geringer als das der abgewogenen Stoffmengen: ein Zeichen, dass sich Säure mit dem Lösungsmittel verflüchtigt hatte.

Es wurde deshalb anders verfahren: der Rückstand in den Becher-

gläsern wurde mit überschüssiger (2-norm.) Natronlauge unter Rühren erwärmt; die Säure ging in Lösung, und feinverteiltes Cinchonin schied sich ab. Nachdem die Flüssigkeit sich abgekühlt hatte, wurde das Cinchonin in einem gewogenen Goochtiegel abfiltriert, erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit reinem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagierte, bei 100° getrocknet und gewogen. Vorversuche ergaben ausgezeichnete Übereinstimmung, und es wurde deshalb diese analytische Methode zur Bestimmung des gesamten Cinchonins angewandt. Sie beruht auf der Schwerlöslichkeit des Cinchonins in Wasser; nach den Messungen von Hatcher[1]) löst sich ein Teil Cinchonin in 23000 Teilen Wasser. Diese Angabe war es, welche auf die Möglichkeit der Methode hinwies.

Die Leitfähigkeitsversuche wurden in einem Arrheniusschen Leitfähigkeitsgefäss ausgeführt; dies hatte zur Vermeidung von Oxydationswirkungen blanke Platinelektroden von etwa 7 qcm Fläche und 0·8 cm Abstand; die Dimensionen waren so gewählt, dass der Widerstand in passenden Grenzen blieb[2]); seine Kapazität wurde mit $^1/_{500}$-norm. KCl-Lösung bestimmt und im Laufe der Untersuchung mehrfach zur Kontrolle geprüft. Der Wert betrug 0·1169.

Bei sämtlichen Reaktionsgemischen ergaben sich in allen Lösungsmitteln scharfe Minima. Dagegen ergab sich die Leitfähigkeit der Säuren und des Cinchonins in den reinen Lösungsmitteln als so gering, dass sie neben der der Salze vernachlässigt werden konnte; selbst in Fällen, in denen sich nur wenig Salz gebildet hatte, und der grösste Teil der Säure frei in der Lösung war, durfte die beobachtete Leitfähigkeit lediglich dem dissociierten Teile des Salzes zugeschrieben werden. Aus diesem Grunde ist es auch statthaft, bei der Betrachtung des Gleichgewichts zwischen Säure, Base und Salz nur die Dissociation des letztern zu berücksichtigen.

III. Versuchsergebnisse.

Die zu untersuchenden Gleichgewichte waren also:

$$Cin + HA \rightleftarrows Cin\,HA$$

und:

$$Cin\,HA \rightleftarrows Cin\,H^{\cdot} + A'.$$

Hier bedeuten *Cin* freies Cinchonin, *HA* freie Säure, *Cin HA* nichtdissociiertes Cinchoninsalz, $Cin\,H^{\cdot}$ Cinchoninkation, A' Säureanion. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ist:

[1]) Amer. Journ. Pharm. 74, 136.

[2]) Siehe Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 400.

$$k_a = \frac{(Cin\,HA)}{(Cin).(HA)} \quad \text{und:} \quad k_e = \frac{(Cin\,H^{\cdot}).(A')}{(Cin\,HA)},$$

wobei die Umklammerung wie üblich die reagierenden Stoffe als Molkonzentrationen einführen mag.

Gesucht ist also: die Konzentration des freien Cinchonins, die der freien Säure, die des dissociierten und des nicht dissociierten Salzes.

Gegeben sind: die Konzentration des freien Cinchonins durch die Bestimmung seiner Löslichkeit in den reinen Lösungsmitteln, die Gesamtmenge des Cinchonins durch die Titration, die Gesamtmenge der Säure durch die Wägung, die Leitfähigkeit der Salzlösung.

Die Differenz zwischen der Gesamtmenge des Cinchonins und der Menge des freien Cinchonins ist nun gleich der im gesamten Salz enthaltenen Cinchoninmenge, wodurch die Menge des gesamten Salzes auch gegeben ist. Der Unterschied zwischen der gesamten Säuremenge und der im gesamten Salze vorhandenen Säuremenge ergibt ferner die Menge der freien Säure und natürlich (da das Volumen bekannt ist) deren Konzentration. Aus der gemessenen Leitfähigkeit und der gesamten Salzkonzentration findet man weiter das molare Leitvermögen der Salzlösung; zur Bestimmung des Dissociationsgrades γ bedarf man nur noch des molaren Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung.

Versuche, diesen Wert in den nichtwässerigen Lösungsmitteln direkt zu bestimmen, führten nicht zum Ziele. Es wurde deshalb ein indirekter Weg eingeschlagen, der sich auf folgende Beobachtungen gründet: Völlmer[1]) konnte die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für eine Reihe von Elektrolyten messen, und zwar in methyl- und äthylalkoholischer Lösung. Es ergab sich, dass das Verhältnis der Endleitfähigkeit irgend eines Salzes (für Säuren und wahrscheinlich auch für Basen gilt dies nicht) in wässeriger Lösung zu der in alkoholischer Lösung konstant ist und mit dem Verhältnis der in beiden Medien beobachteten Diffusionskonstanten des Elektrolyts übereinstimmt (Kawalki[2])). Diese Befunde stehen mit der Anschauung im Einklang, dass die Veränderung des Wertes der Endleitfähigkeit in einem andern Lösungsmittel lediglich von dem veränderten Reibungswiderstand der Ionen im neuen Medium abhängt, und eine Verallgemeinerung der genannten Versuchsergebnisse ist durchaus statthaft.

Es wurde demgemäss aus der Endleitfähigkeit des Cinchoninsalzes in Wasser, die aus den Beweglichkeiten der Säureanionen und der von

---

[1]) Wied. Ann. 52, 328 (1894).
[2]) Wied. Ann. 52, 300 (1894).

Bredig[1]) gemessenen Beweglichkeit des Cinchoninkations bestimmt wurde, die Endleitfähigkeit in Methyl-, bzw. Äthylalkohol durch Multiplikation mit dem Faktor 0·73, bzw. 0·34 erhalten, den Werten, wie sie von Völlmer[2]) angegeben sind.

Für die Säureanionen wurden die auf bekannte Weise[3]) berechneten Beweglichkeiten benutzt; nur für Trichlorphenol, Ortho- und Paranitrophenol wurde die von Hantzsch[4]) angegebene Endleitfähigkeit verwandt.

Wenn man bei Methyl- und Äthylalkohol noch gewisse Anhalte hat für die Berechnung der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung — auch die Werte anderer Autoren, Laszczynski[5]), Cohen[6]) u. a. weichen nicht stark von den Völlmerschen Werten ab —, so liegen die Verhältnisse beim Aceton ungünstiger. Die wohl zuverlässigste Untersuchung von Lemme[7]) ergab überhaupt keinen praktisch erreichbaren Grenzwert der Leitfähigkeit: noch bei einer Verdünnung von 1000000 war ein Anwachsen bemerkbar, obwohl die molekulare Leitfähigkeit ungefähr das Doppelte von der in Wasser betrug. Auch aus andern Gründen ist ein hoher Wert für λ_∞ zu erwarten; Thovert[8]) hat gefunden, dass die Diffusionskonstanten eines Stoffes (Phenol) in verschiedenen Lösungsmitteln umgekehrt proportional ist der Konstanten der innern Reibung in der betreffenden Flüssigkeit. Gilt dieser Satz in einem weitern Umfange, gilt ferner der schon erwähnte, von Kawalki[9]) gefundene Satz, dass sich Diffusionskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln verhalten wie die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, so ist bei der geringen innern Reibung des Acetons eine sehr grosse Endleitfähigkeit der Elektrolyte (die Zwei- bis Dreifache gegen Wasser) zu erwarten.

Im Widerspruch hierzu stehen Messungen von Laszczynski, Carrara[10]) u. a., die allerdings schon deswegen allein weniger Vertrauen verdienen wie die von Lemme, weil die Eigenleitfähigkeit ihres Acetons beträchtliche Werte zeigt. So findet Laszczynski für mehrere

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 321 (1894).
[2]) Loc. cit.
[3]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 415.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066 (1900).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 55 (1895).
[6]) Diese Zeitschr. **25**, 5 (1898).
[7]) Beilage der Realschule zu Glauchau 1897.
[8]) Compt. rend. **138**, 481 (1904).
[9]) Loc. cit.
[10]) Gazz. chim. ital. **24**, 519 u. **27**, 207.

Salze (KJ, $NaCNS$, $AgNO_3$ u. a.) Endleitfähigkeiten, die sich zu denen in Wasser verhalten wie 1·32 : 1.

Wenn auf Grund dieser Angabe Dissociationsgrade für Aceton berechnet wurden, so geschah dies bloss, um einen ungefähren Anhalt zu haben über die Grössenordnung dieses Wertes.

Es sind somit alle für die Berechnung nötigen Daten gegeben, und man kann mit Hilfe des Dissociationsgrads $\gamma = \frac{\varkappa}{(G.S)\lambda_\infty}$, wo $\varkappa$ die gemessene spezifische Leitfähigkeit, (G. S.) die gesamte Salzkonzentration und λ_∞ die Endleitfähigkeit bedeuten, den Wert $k_e = \frac{\gamma^2(G.S)}{1-\gamma}$ bestimmen und auf seine Konstanz prüfen.

In den folgenden Tabellen sind ausser den eben genannten Grössen (G. S), $\varkappa$, λ_∞, γ und k_e noch der Wert $\lambda_{w\infty}$, die Endleitfähigkeit für Wasser angeführt.

Die verwendeten Stoffe stammten von Kahlbaum bis auf Trichlorphenol, das von Merck bezogen war. Die Eigenleitfähigkeit der drei untersuchten Lösungsmittel betrug $3{\cdot}61 . 10^{-6}$ für Methylalkohol, $2{\cdot}77 . 10^{-6}$ für Äthylalkohol, $1{\cdot}16 . 10^{-6}$ für Aceton.

Eine Berechnung von k_e durfte beim Aceton nicht vorgenommen werden, da ja die Werte für λ_∞ allzu unsicher sind. Dagegen sind die beim Methyl- und Äthylalkohol bestimmten k_e-Werte im Verhältnis zu der auf einige Prozente zu berechnenden Unsicherheit des λ_∞ genügend konstant. Andere Erfahrungen über die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes in alkoholischen Lösungen sind nur in geringem Umfange bekannt: Carrara[1]) und Zelinsky und Krapiwin[2]) fanden es in Methylalkohol für einige organische Säuren bestätigt, Meyer Wilderman[3]) für die Trichloressigsäure und neuerdings Godlewski[4]) für eine Reihe mittelstarker organischer Säuren in Äthylalkohol. Bei allen untersuchten Salzen[5]) hatte das Verdünnungsgesetz auch in den Alkoholen seine Gültigkeit verloren.

Wenn dies hier bei den Cinchoninsalzen nicht der Fall ist, so dürften zwei Umstände daran schuld sein: erstens bewegt sich der Dissociationsgrad in ziemlich engen Grenzen und ist verhältnismässig klein;

---

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, 119 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **21**, 35 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. **14**, 247 (1894).

[4]) Bull. de l'Acad. de Science de Cracovie **1904**, 239.

[5]) Siehe u. a. Schapire, Diese Zeitschr. **49**, 513 (1904), wo auch weitere Literatur angegeben ist.

Tabelle 1. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	(G. S)	$\varkappa$	$\lambda_{w\infty}$	λ_{∞}	γ	k_e
Benzoesäure	0·0975	0·00117	59·2	43·2	0·278	0·011
Buttersäure	0·0966	0·001244	58·7	42·9	0·300	0·012
„	0·0489	0·000896			0·427	0·016
Trichlorphenol	0·1236	0·00995	63·8	46·7	0·172	0·0044
„	0·0616	0·000739			0·257	0·0055
o-Nitrophenol	0·0371	0·000609	62·8	45·8	0·358	0·0074
„	0·0194	0·000440			0·495	0·0094
p-Nitrophenol	0·0369	0·001021	62·8	45·8	0·604	0·033
„	0·0201	0·000684			0·743	0·043

Tabelle 2. Lösungen in Äthylalkohol.

Säure	(G. S)	$\varkappa$	$\lambda_{w\infty}$	λ_{∞}	γ	k_e
Benzoesäure	0·0730	0·0001102	59·2	19·7	0·0766	0·00046
„	0·0371	0·0000815			0·111	0·00052
„	0·0185	0·0000583			0·156	0·00054
p-Oxybenzoesäure	0·0760	0·00007575	58·9	19·6	0·0508	0·00021
„	0·0377	0·0000564			0·0764	0·00024
„	0·0193	0·00004124			0·109	0·00026
Buttersäure	0·0641	0·0001129	58·7	19·6	0·0898	0·00057
„	0·0325	0·00008116			0·127	0·00062
„	0·0168	0·00005705			0·173	0·00061
Trichlorphenol	0·0900	0·00009685	63·8	21·3	0·0505	0·00024
„	0·0450	0·00007271			0·0759	0·00028
o-Nitrophenol	0·0230	0·0000557	62·8	21·0	0·115	0·00035
„	0·0112	0·0000388			0·165	0·00037
p-Nitrophenol	0·0148	0·0001511	62·8	21·0	0·486	0·0068
„	0·0076	0·0000916			0·574	0·0059

Tabelle 3. Lösungen in Aceton.

Säure	(G. S)	$\varkappa$	$\lambda_{w\infty}$	λ_{∞}	γ
Benzoesäure	0·0246	0·0000074	59·2	78·1	0·004
„	0·0101	0·0000033			0·0042
Buttersäure	0·0141	0·0000086	58·7	77·4	0·008
„	0·0060	0·0000051			0·011
Trichlorphenol	0·0411	0·0000327	63·8	84·2	0·010
„	0·0196	0·0000192			0·013
o-Nitrophenol	0·0028	0·0000219	62·8	82·9	0·094
,	0·0016	0·0000101			0·076
p-Nitrophenol	0·0077	0·0002852	62·8	82·9	0·44
„	0·0033	0·0001197			0·43

zweitens sind Kation und Anion organische Radikale, und man darf, wie erwähnt, wohl sagen, dass anscheinend organische Ionen nicht in dem Masse durch Veränderung des Mediums die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes aufheben, wie es anorganische tun; konnten doch Rothmund und Drucker[1]) z. B. für die starke Pikrinsäure noch befriedigende Konstanten berechnen.

Mit Hilfe des gefundenen Dissociationsgrades ergibt sich die Konzentration des nicht dissociierten Cinchoninsalzes zu $(Cin\,HA) = (1-\gamma)\ (G.\ S)$, und es lässt sich nun die Konstante des Gleichgewichtes $\frac{(Cin\,HA)}{(Cin)(HA)} = k_a$, die „additive" Konstante, bestimmen. Die Konzentration des freien Cinchonins wurde, wie schon erwähnt, durch Löslichkeitsversuche bestimmt, deren Ausführungsart oben beschrieben wurde.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen. Die Versuchstemperatur betrug 25°.

Tabelle 4.

	Verdampfung und Abwägung des Rückstandes	durch Titration
Methylalkohol	0·9245 g pro 100 ccm oder 0·0314 -norm.	0·03143-norm.
Äthylalkohol	0·692 g pro 100 ccm oder 0·02354-norm.	0·0235-norm.
Isoamylalkohol		0·0300-norm.
Aceton	0·0715 g pro 100 ccm oder 0·0024 -norm.	0·0025-norm.
Äther	0·040 g pro 100 ccm oder 0·0014 -norm.	0·0014-norm.

Die folgenden Tabellen führen unter (G. *HA*) die gesamte Säurekonzentration, unter (G. *Cin*) die gesamte Cinchoninkonzentration; die übrigen Abkürzungen sind bereits erwähnt worden. Die Konzentrationen sind alle in Molen pro Liter gerechnet; die Temperatur betrug 25°.

Tabelle 5. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(*HA*)	$(1-\gamma)$ (G. *S*)	k_a
Benzoesäure	0·1001	0·1289	0·0314	0·0026	0·0704	860
Buttersäure	0·1107	0·1280	„	0·0141	0·0676	150
„	0·0554	0·0803	„	0·0065	0·0280	140
Trichlorphenol	0·1668	0·1550	„	0·0432	0·1023	75
„	0·0834	0·0930	„	0·0218	0·0458	66
o-Nitrophenol	0·2000	0·0685	„	0·1629	0·0238	4·6
„	0·1000	0·0508	„	0·0806	0·0098	3·9
p-Nitrophenol	0·2000	0·0683	„	0·1631	0·0146	2·8
„	0·1000	0·0515	„	0·0799	0·0052	2·1

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 827 (1903).

Tabelle 6. Lösungen in Äthylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(*HA*)	$(1-\gamma)$ (G. *S*)	k_a
Benzoesäure	0·0800	0·0965	0·0235	0·0070	0·0674	420
„	0·0400	0·0606	„	0·0029	0·0329	480
„	0·0200	0·0420	„	0·0015	0·0156	440
p-Oxybenzoesäure	0·0976	0·0995	„	0·0216	0·0721	140
„	0·0488	0·0612	„	0·0111	0·0348	130
„	0·0244	0·0428	„	0·0051	0·0172	140
Buttersäure	0·0892	0·0876	„	0·0251	0·0578	98
„	0·0446	0·0560	„	0·0121	0·0284	100
„	0·0223	0·0403	„	0·0055	0·0139	110
Trichlorphenol	0·1461	0·1135	„	0·0900	0·0854	81
„	0·0731	0·0685	„	0·0450	0·0416	63
o-Nitrophenol	0·2000	0·0465	„	0·1770	0·0203	4·9
„	0·1000	0·0347	„	0·0888	0·0093	4·5
p-Nitrophenol	0·2000	0·0383	„	0·1852	0·0076	1·7
„	0·1000	0·0311	„	0·0924	0·0032	1·5

Tabelle 7. Lösungen in Aceton.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(*HA*)	$(1-\gamma)$ (G. *S*)	k_a
Benzoesäure	0·050	0·0270	0·0024	0·0254	0·0245	400
„	0·020	0·0125	„	0·0099	0·0100	420
Buttersäure	0·097	0·0165	„	0·0829	0·0140	70
„	0·0485	0·0084	„	0·0425	0·0059	61
Trichlorphenol	0·100	0·0435	„	0·0589	0·0407	360
„	0·050	0·0220	„	0·0304	0·0194	260
o-Nitrophenol	0·200	0·0052	„	0·1972	0·0026	5·3
„	0·100	0·0040	„	0·0984	0·0015	6·2
p-Nitrophenol	0·200	0·0101	„	0·1923	0·0043	9·3
„	0·100	0·0057	„	0·0967	0·0019	8·2

Die Konstanz der Werte k_a für verschiedene Konzentrationen ist eine befriedigende.

In den folgenden Tabellen sind nun noch Messungen angeführt, zu denen keine Leitfähigkeitsversuche angestellt worden waren. (Als diese Untersuchung begonnen wurde, dachte man nicht daran, dass der Dissociationsgrad des Cinchoninsalzes derart sei, dass eine elektrische Bestimmung der Konzentration des nicht dissociierten Salzes notwendig werden würde; als sich dies im Laufe der Arbeit herausstellte, hinderten äussere Gründe daran, für alle schon untersuchten Säuren die Leitfähigkeitsmessungen anzustellen, und es wurden nur die schon angeführten, die sich ihrer Stärke nach über den ganzen Messbereich verteilten, untersucht.) Die angegebenen Zahlen stellen die unmittel-

baren Versuchsergebnisse dar; eine auf Grund gewisser Extrapolationen mögliche Berechnung von k_a soll später folgen.

Tabelle 8. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(G. *S*)	(*HA*)
Zimtsäure	0·0684	0·0980	0·0314	0·0666	0·0018
p-Amidobenzoesäure	0·0882	0·1090	„	0·0776	0·0106
m-Nitrophenol	0·1001	0·0393	„	0·0079	0·0922
o-Kresol	0·2450	0·0389	„	0·0075	0·2375

Tabelle 9. Lösungen in Äthylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(G. *S*)	(*HA*)
m-Oxybenzoesäure	0·0658	0·0813	0·0235	0·0578	0·008
Zimtsäure	0·0916	0·1030	„	0·0795	0·0121
„	0·0305	0·0510	„	0·0275	0·0030
Caprinsäure	0·1002	0·0987	„	0·0752	0·0250
Stearinsäure	0·0919	0·0865	„	0·0630	0·0289
„	0·0459	0·0567	„	0·0332	0·0127
„	0·0234	0·0416	„	0·0181	0·0053
p-Amidobenzoesäure	0·0713	0·0695	„	0·0460	0·0253
„	0·0238	0·0395	„	0·0160	0·0078
m-Nitrophenol	0·1001	0·0259	„	0·0024	0·0977
o-Kresol	0·2410	0·0275	„	0·0040	0·2370

Tabelle 10. Lösungen in Amylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(G. *S*)	(*HA*)
o-Nitrophenol	0·1000	0·0442	0·300	0·0142	0·0858
m-Nitrophenol	0·1000	0·0340	„	0·0040	0·0960
p-Nitrophenol	0·1000	0·0380	„	0·0080	0·0920
o-Kresol	0·2000	0·0362	„	0·0062	0·1938

IV. Erörterung der Ergebnisse.

Die beiden untersuchten Gleichgewichte:

$$Cin + HA \rightleftarrows Cin\,HA$$
$$Cin\,HA \rightleftarrows Cin\,H^{\cdot} + A'$$

lassen sich nun in einer Weise miteinander verknüpfen, wie es zuerst von Rothmund[1]) in ähnlichen Fällen, z. B. dem des Salmiaks, geschehen ist, wo neben der „additiven" Reaktion im Gasraum:

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 69 (1899).

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

noch die elektrolytische:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + Cl'$$

im Wasser tritt.

Es lässt sich dann eine Reihe von Gleichgewichten angeben, die so beschaffen sind, dass eine multiplikative Vereinigung der Konstanten den Wert eins ergibt.

In dem hier untersuchten Falle können folgende Gleichgewichte in Betracht gezogen werden:

1. $CinHA \rightleftarrows CinH^{\cdot} + A'$ bzw. $\dfrac{(CinH^{\cdot})\cdot(A')}{(CinHA)} = k_e$

2. $CinH^{\cdot} \rightleftarrows Cin + H^{\cdot}$ „ $\dfrac{(Cin.)\,(H^{\cdot})}{(CinH^{\cdot})} = k_i$

3. $H^{\cdot} + A' \rightleftarrows HA$ „ $\dfrac{(H^{\cdot})\cdot(A')}{(HA)} = k_s$

4. $Cin + HA \rightleftarrows CinHA$ „ $\dfrac{CinHA}{(Cin)(HA)} = k_a$

Wie man leicht ersieht, ist: $\dfrac{k_a\ k_e\ k_i}{k_s} = 1.$

Symmetrischer wäre es, wenn man den reziproken Wert von k_s nähme, damit das Produkt der Konstanten gleich 1 wird. Aber es ist auf die Symmetrie verzichtet worden, weil in dem obengenannten Ausdruck k_s die Bedeutung einer Affinitätskonstante in dem betreffenden Lösungsmittel hat. k_e und k_a sind die gemessenen Konstanten; k_s ist die Affinitätskonstante der Säure in dem betreffenden Lösungsmittel, k_i die Konstante, die das Gleichgewicht zwischen Cinchonin und Cinchoninion regelt, die Ionisierungskonstante des Cinchonins. Die beiden letzten Grössen sind unbekannt, da aber k_i für ein und dasselbe Lösungsmittel gleich bleibt, während verschiedene Säuren untersucht wurden, so lässt sich eine der Affinitätskonstanten der Säuren proportionale Grösse finden, nämlich $k_a . k_e = \dfrac{k_s}{k_i}$.

Die folgenden Tabellen enthalten die Mittelwerte der Konstanten k_e und k_a, dann $k_S = k_a . k_e = \dfrac{k_s}{k_i}$, die Affinitätskonstanten der Säuren in Wasser $k_w s$ und den Quotienten $\dfrac{k_S}{k_w s}$, der ja dem Verhältnis $\dfrac{k_s}{k_w s}$ proportional ist.

Die Werte der Affinitätskonstanten der Nitrophenole sind mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet, da die Messungen von Bader[1])

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 289 (1890).

und Hantzsch[1]) schlecht übereinstimmen, besonders bei dem Orthonitrophenol. Da die Stoffe leicht rein darzustellen sind, die Konstanz bei beiden Stoffen eine gute ist, bleibt die Ursache der Abweichung schwer erklärlich. Für den Hantzschschen Wert spricht der Umstand, dass er bei einer Wiederholung bestätigt wurde, gegen ihn, dass er sogar etwas kleiner ist, als der Wert für Paranitrophenol, während sonst die Nitrogruppe in Orthostellung den sauren Charakter besonders stark erhöht. Da eine Entscheidung nicht möglich war, sind beide Werte in den Tabellen angegeben, die eingeklammerten sind die von Bader gefundenen.

Die Affinitätskonstante des Trichlorphenols wurde von Hantzsch[2]) gemessen, die der übrigen Säuren von Ostwald.

Tabelle 11. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	k_e	k_a	k_S	k_{wS}	$\frac{k_S}{k_{wS}}$
Benzoesäure	0·011	860	9·2	0·0060	1500
Buttersäure	0·014	150	2·0	0·0015	1400
Trichlorphenol	0·0050	70	0·36	0·00011	3200
o-Nitrophenol	0·0084	4·3	0·035	0·0000075	4700
				(0·0000420)	(830)
p-Nitrophenol	0·038	2·5	0·091	0·0000096	9400
				(0·0000120)	(7500)

Tabelle 12. Lösungen in Äthylalkohol.

Säure	k_e	k_a	k_S	k_{wS}	$\frac{k_S}{k_{wS}}$
Benzoesäure	0·00051	440	0·22	0·0060	37
p-Oxybenzoesäure	0·00024	140	0·033	0·0029	12
Buttersäure	0·00060	100	0·061	0·0015	41
Trichlorphenol	0·00026	72	0·019	0·00011	170
o-Nitrophenol	0·00037	4·7	0·0018	0·0000075	230
				(0·0000420)	(42)
p-Nitrophenol	0·0064	1·6	0·010	0·0000096	1100
				(0·0000120)	(860)

Es ergibt sich unverkennbar aus diesen Tabellen, dass die Affinitätskonstanten der Säuren in alkoholischen Lösungen, die ja k_S proportional sind, in grobem Umriss mit denen in wässeriger Lösung parallel gehen. Nur das Paranitrophenol fällt stark heraus. Für dies

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066 (1900).

[2]) Loc. cit.

Verhalten bietet sich aber eine befriedigende Erklärung: Hantzsch[1]) hat das Paranitrophenol als Pseudosäure[2]) gekennzeichnet; die Hydrolyse des Natriumsalzes erwies sich als geringer als die des Natriumsalzes des Trichlorphenols, obwohl letzteres eine zehnmal grössere Affinitätsgrösse besitzt. Die beobachtete Abweichung des Paranitrophenols liegt, wie man aus Tabelle 11 und 12 ersieht, im richtigen Sinne: die aus den am Salze ausgeführten Messungen abgeleitete Affinitätsgrösse der Säure ist grösser, als wie man sie nach der im Wasser gefundenen Affinitätsgrösse hätte erwarten sollen; der berechnete Wert entspricht also dem Isonitrostoffe, während der in Wasser gemessene dem Nitrostoffe entspricht.

Es liegt nun weiter nahe, die je in den beiden Lösungsmitteln gefundenen, experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten der elektrolytischen Dissociation miteinander zu vergleichen und zu prüfen, ob das Verhältnis von Stoff zu Stoff dasselbe bleibt oder sich stark ändert; in erstem Falle könnte man von einer charakteristischen „dissociierenden Kraft“ eines Lösungsmittels reden, die von der Natur des gelösten Stoffes praktisch unabhängig ist; in letzterm Falle ist dies nicht möglich. Der Umstand, dass eine Parallelität zwischen den Affinitäten der Säuren in Wasser und je in den Alkoholen besteht, machen die erste Möglichkeit wahrscheinlich.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Konstanten k_e in Methyl- und Äthylalkohol und ihr Verhältnis zusammengestellt:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3084 (1900).

[2]) Die Frage, wieweit die Hantzschsche Auffassung der Pseudosäuren gültig ist, braucht hier nicht erörtert zu werden. Experimentelle Tatsache ist es, dass eine Gruppe von Salzen und den entsprechenden Säuren sich durch eine Reihe von Erscheinungen von gewöhnlichen Salzen und Säuren unterscheiden. Besteht auch die Kritik Kauffmanns (Diese Zeitschr. **47**, 618. 1904) zu Recht, dass die Annahme zweier Isomeren, die im Gleichgewicht miteinander stehen, die Abweichungen vom gewöhnlichen Verhalten nicht erklärt, so scheint es wohl denkbar, dass es sich um eine Frage von Reaktionsgeschwindigkeiten handelt. Nimmt man an, dass sich nur der nichtdissociierte Isonitrostoff messbar rasch in den Nitrostoff verwandelt, so wird nur in Lösungen der wenig dissociierten Wasserstoffverbindung die Umwandlung schnell erfolgen. In Lösungen der relativ stark dissociierten Salze ist so wenig von dem undissociierten Isonitrostoff vorhanden, dass die Umwandlung langsam erfolgt. Es steht diese Anschauung im Einklang mit den Beobachtungen Dimroths (Lieb. Ann. **335**, 1), dass es sich auch bei der Umwandlung eines tautomeren Stoffes aus der Enol- in die Ketoform um eine Reaktion des undissociierten Stoffes handelt. Allerdings wären unter diesen Umständen zeitliche Änderungen der Lösungen von Isonitrosalzen, ihrer Leitfähigkeit usw. zu erwarten.

Tabelle 13.

Säure	k_e Methylalkohol	k_e Äthylalkohol	$\frac{k_e \text{ Methylalkohol}}{k_e \text{ Äthylalkohol}}$
Benzoesäure	0·011	0·00051	22
Buttersäure	0·014	0·00060	23
Trichlorphenol	0·0050	0·00026	19
o-Nitrophenol	0·0084	0·00037	23
p-Nitrophenol	0·038	0·0064	6

Bis auf den Wert für Paranitrophenol ist das Verhältnis $\frac{k_e \text{ Methylalkohol}}{k_e \text{ Äthylalkohol}}$ so gut wie konstant; das Herausfallen des genannten Wertes kann nicht wundernehmen: der Umstand, dass es sich um eine Pseudosäure handelt, um einen Stoff, der chemische Umlagerungen erfährt, lässt spezifische Einflüsse des Lösungsmittels voraussehen.

Zur Bekräftigung der eben gefundenen Beziehung lassen sich auch noch Versuche von zwei unabhängigen Beobachtern heranziehen; wie schon erwähnt, fanden Zelinsky und Krapiwin[1]) für Trichloressigsäure in methylalkoholischer Lösung das Verdünnungsgesetz erfüllt, indem das Verhältnis der molaren Leitfähigkeiten für zwei aufeinander folgende Verdünnungen praktisch konstant ist, bzw. schwach abnimmt mit steigender Verdünnung und dem Werte $\sqrt{2} = 1{\cdot}41$ nahe liegt (es wurde stets auf die Hälfte verdünnt); das gleiche Ergebnis erhielt Meyer Wilderman[2]) für dieselbe Säure in Äthylalkohol.

Um die Affinitätskonstanten berechnen zu können, bedarf es der Kenntnis der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Die von Völlmer[3]) u. a. gefundene Beziehung gilt nur für Salze; Säuren zeigen eine beträchtlich grössere Abnahme der Endleitfähigkeit in alkoholischer Lösung, was sich aus einer starken Verkleinerung der Beweglichkeit des Wasserstoffions erklärt. Für Methylalkohol lag kein recht zuverlässiger Wert für die Beweglichkeit des Wasserstoffions vor; da aber die Leitfähigkeitsmessungen von Zelinsky und Krapiwin in einem beträchtlichen Bereich das Verdünnungsgesetz erfüllen, und die molaren Leitfähigkeiten selbst mit der Verdünnung sich stark ändern, so konnte durch Kombination je zweier Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Verdünnungen (solche von aufeinanderfolgenden Verdünnungen wurden nicht kombiniert) λ_∞ berechnet werden; es ergaben sich Zahlen, die zwischen 62 und 77 schwankten. Bei Verwendung von $\lambda_\infty = 70$ ergab sich eine befriedigende Konstanz, wie die folgende Tabelle zeigt.

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

Tabelle 14.

v	λ	k
16	3·877	0·00020
32	5·359	0·00020
64	7·374	0·00019
128	10·14	0·00019
256	13·86	0·00019
512	18·77	0·00019
1024	25·07	0·00020
		Im Mittel: 0·00019

Die Temperatur betrug 25°.

Die Messungen Meyer Wildermans an der Trichloressigsäure in äthylalkoholischer Lösung liegen in einem engern Bereich, und die molaren Leitfähigkeiten ändern sich so wenig mit der Verdünnung, dass die Berechnung von λ_∞ durch Kombination zweier Messungen mit sehr grossen Fehlern behaftet ist (man erhält Werte, die zwischen 20 und 70 liegen). Man kann sich aber einer experimentellen Bestimmung Meyer Wildermans[1]) bedienen, der die Endleitfähigkeit für Salzsäure bei 18° in Äthylalkohol gemessen hat; es berechnet sich daraus eine Beweglichkeit des Wasserstoffions von 32 (ein Wert, den auch Godlewski[2]) verwandt hat); nimmt man einen Temperaturkoeffizienten von etwa 0·02 an, und betrachtet man die Völlmerschen Regelmässigkeiten auch bei dem Trichloracetion für gültig, d. h., berechnet man dessen Beweglichkeit durch Multiplikation des für Wasser geltenden Wertes mit 0·34, so wird für die Trichloressigsäure in Äthylalkohol λ_∞ = ca. 50 bei 25°. Die Konstanz der so gefundenen Werte genügt, wie die folgende Tabelle zeigt, wenigstens für grössere Verdünnungen.

Tabelle 15.

v	λ	k
15·58	0·761	0·000015
31·15	1·020	0·000014
62·30	1·374	0·000013
124·60	1·918	0·000012
249·20	2·690	0·000012
498·40	3·764	0·000012
996·90	5·343	0·000013
		Im Mittel: 0·000013

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit. S. 243.

Das Verhältnis von $\frac{k_{\text{Methylalkohol}}}{k_{\text{Äthylalkohol}}}$ ergibt sich zu $\frac{0{\cdot}000190}{0{\cdot}000013} = 15$, was der Grössenordnung nach sehr wohl mit dem aus Tabelle 13 sich ergebenden Wert von etwa 22 übereinstimmt.

Sprechen alle diese Zusammenhänge für das Bestehen einer bestimmten „dissociierenden Kraft" der Lösungsmittel, die vom gelösten Stoff unabhängig ist, so darf nicht verkannt werden, dass es sich hier nur um einen Grenzfall handelt. Aus den Untersuchungen Waldens[1]), Zanninovich-Tessarins[2]) u. a. ist die grosse Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zur Genüge bekannt und der grosse Einfluss von chemischer Wechselwirkung, Association usw. in die Augen springend. Auch bei so nahe verwandten Stoffen, wie es Wasser und die Alkohole sind, waren bisher die Abweichungen vom erwarteten Verhalten — dass die Dissociation vor allem eine Funktion des Lösungsmittels ist, und die Reihenfolge der Dissociationkonstanten verschiedener Stoffe in verschiedenen Medien dieselbe ist — offenkundiger als die Regel. Sieht man von den Salzen ab, die sich ja auch in Wasser nicht normal verhalten, so fand doch Godlewski[3]), der, wie erwähnt, für eine Reihe mittelstarker Säuren in Athylalkohol eine gute Konstanz der Affinitätsgrössen beobachtete, dass die Reihenfolge derselben ziemlich stark von der in wässeriger Lösung abwich. Meyer Wilderman[4]) bemerkte, dass die in Wasser stark dissociierte β-Resorcylsäure in Äthylalkohol weniger dissociiert war als die Dichloressigsäure, Schall[5]), Wakeman[6]) u. a. geben an, dass der Ersatz des Lösungswassers durch Methyl- und Äthylalkohol die Dissociationsgrade der Säuren ganz verschieden beeinflusst.

So entschieden der Widerspruch dieser Ergebnisse mit dem Resultat dieser Untersuchung ist, so verliert er an Gewicht, wenn man die untersuchten Säuren näher ins Auge fasst. Scheidet man dann alle mehrbasischen Säuren aus, ferner solche, bei denen eine Umlagerung in Isomere möglich ist, also Nitrostoffe usw., d. h. alle Säuren, bei denen das Lösungsmittel ausser dem dissociierenden Einfluss noch einen solchen auf die chemische Eigenart des gelösten Stoffs auszuüben droht, so zeigt sich, dass die Abweichungen von der Parallelität der Reihen-

---

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 385 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **19**, 251 (1896).
[3]) Loc. cit.
[4]) Diese Zeitschr. **14**, 244 (1894).
[5]) Diese Zeitschr. **14**, 701 (1894).
[6]) Diese Zeitschr. **11**, 49 (1893).

folge in verschiedenen Lösungsmitteln gar nicht so gross ist. Meyer Wilderman[1]) findet im Dissociationsgrad die Folge: Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Monochloressigsäure, Essigsäure in Wasser sowohl wie in Äthylalkohol. Und auch bei Godlewski[2]) erweist sich das Verhältnis der Affinitätskonstanten in Wasser und Äthylalkohol bei den Säuren: Cyan-, Chlor-, Bromessigsäure und Salicylsäure als eine Grösse, die nur in engen Grenzen variiert, wenn auch die Reihenfolge etwas verschoben erscheint; dies ist aber bei Säuren von so wenig verschiedenen Affinitätskonstanten kaum verwunderlich.

Als bedeutsame Ergänzung und Erweiterung der auf diesem Gebiete vorhandenen Versuchsergebnisse muss noch die Untersuchung von Goldschmidt und Salcher[3]) genannt werden. Diese Forscher fanden, dass das, was man als Stärke der Basen in Anilinlösung definieren kann, nicht nur mit ihrer Stärke in Wasser parallel geht, sondern dass das Verhältnis der Affinitätsgrössen das gleiche bleibt. Ein Mass der Stärke der Basen ergab sich in Anilinlösung auf folgendem Wege: die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoamidostoffen in Amidoazostoffe in Anilinlösung, bzw. basischen Lösungsmitteln überhaupt, wird bekanntlich durch anwesendes Anilinsalz katalytisch beschleunigt, und zwar ist die Geschwindigkeitskonstante der vorhandenen Anilinsalzkonzentration proportional. Löst man ein Salz einer andern Base, das keinen Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ausübt, im Anilin auf, so verteilt sich die Säure des Salzes zwischen dem Anilin und der andern Base. Die Menge des gebildeten Anilinsalzes ergibt sich aus der Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung des Diazoamidostoffs in den Amidoazostoff; da die ursprüngliche Menge des Salzes der andern Base gegeben ist, kennt man in der aminolytischen Gleichung:

$$\text{Salz} + \text{Anilin} = \text{Anilinsalz} + \text{Base},$$

bzw.:

$$K = \frac{(\text{Salz}).(\text{Anilin})}{(\text{Anilinsalz}).(\text{Base})}$$

alle Grössen, denn die Anilinkonzentration ist konstant, die Konzentration der freien Base ist der des Anilinsalzes gleich, und die des Salzes ist gleich der Differenz der ursprünglichen Konzentration und der des Anilinsalzes. Diese Grösse K kann als relatives Mass der Stärke der Basen in Anilinlösung angesehen werden; als stärkste ist diejenige Base

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 244 (1894).
[2]) Loc. cit.
[3]) Diese Zeitschr. **29**, 89 (1899).

definiert, die sich vom Anilin die wenigste Säure nehmen lässt, oder, was dasselbe ist, die in Anilinlösung am meisten Salz zu bilden vermag. Und die so definierte Stärke erweist sich, wie gesagt, der in wässeriger Lösung elektrolytisch definierten proportional.

Bemerkenswert ist nun, dass man auch in den hier untersuchten Fällen die Stärke der Säuren durch ihre Fähigkeit in den untersuchten Lösungsmitteln, Alkoholen und Aceton, Salz zu bilden, definieren könnte, um eine Reihenfolge zu erhalten, die mit der in wässeriger Lösung gefundenen übereinstimmt. Es liegt dies daran, dass, wie eine Betrachtung der Tabellen 1 und 2 zeigt, die elektrolytische Dissociationskonstante des Salzes nur sehr wenig mit der Natur der Säure variiert; es bleibt daher im Ausdruck:

$$k_a k_e = \frac{k_s}{k_i}$$

k_e praktisch konstant, daher:

$$k_a = \frac{k_s}{k_e k_i} = \alpha k_s.$$

Es ist aber: $k_a = \frac{\text{(Cinchoninsalz)}}{\text{(Freies Cinchonin) (Freie Säure)}}$

und stellt also die Salzbildungsfähigkeit dar. Man könnte die Ursache für dieses Verhalten darin sehen, dass ja allgemein der Dissociationsgrad der Salze sich in weit engern Grenzen bewegt, als der der Säuren und Basen.

Die folgenden Tabellen enthalten die früher in den Tabellen 8, 9 und 10 angegebenen Messungen, in denen k_a, bzw. k_s nicht berechnet worden war, weil die elektrolytische Konstante unbekannt war.

Tabelle 16. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	k_a	$k_w s$	$\frac{k_a}{k_w s}$
Zimtsäure	800	0·0035	230000
p-Oxybenzoesäure	320	0·0029	110000
p-Amidobenzoesäure	160	0·001 ?	160000
m-Nitrophenol	0·9	0·000009	100000
o-Kresol	0·3	0·0000042	71000

Säure	k_a	$k_w s$	$\frac{k_a}{k_w s}$
Tabelle 17. Lösungen in Äthylalkohol.			
m-Oxybenzoesäure	280	0·0087	32000
Zimtsäure	260	0·0035	88000
"	350		
p-Oxybenzoesäure	140	0·0029	49000
"	130		
"	140		
Caprinsäure	130	—	—
Stearinsäure	85	—	—
"	99		
"	99		
p-Amidobenzoesäure	70	0·001 ?	78000
"	87		
m-Nitrophenol	0·69	0·000009	77000
o-Kresol	0·52	0·0000042	120000
Tabelle 18. Lösungen in Isoamylalkohol.			
o-Nitrophenol	5·5	0·0000075	730000
		(0·0000420)	(130000)
m-Nitrophenol	1·4	0·0000090	150000
p-Nitrophenol	2·9	0·0000096	300000
		(0·0000120)	(240000)
o-Kresol	1·0	0·0000042	240000
Tabelle 19. Lösungen in Aceton.			
Benzoesäure	410	0·006	68000
Buttersäure	66	0·0015	44000
Trichlorphenol	310	0·0001	3100000 ?
o-Nitrophenol	5·9	0·0000075	790000 ?
		(0·0000420)	(140000)
p-Nitrophenol	8·8	0·0000096	920000 ?
		(0·0000120)	(730000)

Zu den Tabellen sei noch bemerkt: bei den Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol wurden aus dem Mittelwerte der Dissociationskonstanten auch für die andern Säuren Dissociationsgrade berechnet und die Konzentration des undissociierten Salzes danach bestimmt. Die Reihenfolge ändert sich nicht, wohl aber wird die Konstanz der Werte für verschiedene Konzentrationen derselben Säure erheblich verbessert.

Bei dem Isoamylalkohol wurde die Konzentration des Gesamtsalzes der des undissociierten gleich gesetzt, während für das Aceton nur die in Tabelle 3 angegebenen Zahlen genommen zu werden brauchten. Die eingeklammerten Zahlen geben bei den Nitrophenolen die Messungen Baders[1]) an; das Metanitrophenol und das Orthokresol sind bloss von diesem Autor bestimmt worden. Die andern Affinitätsgrössen der Säuren in wässeriger Lösung entstammen Ostwalds Messungen; der Wert für Paraamidobenzoesäure ist unsicher; es zeigte sich ein Ansteigen der Konstanten, was wahrscheinlich von der amphoteren Natur dieses Stoffs herrührt. Für Caprin- und Stearinsäure sind Dissociationskonstanten nicht messbar; vergleicht man aber die k_a-Werte mit dem der Buttersäure:

Buttersäure	100
Caprinsäure	130
Stearinsäure	92

so sieht man, dass sie sich nur wenig voneinander unterscheiden; es entspricht dies der Tatsache, dass auch in wässeriger Lösung die Affinitätsgrössen der Fettsäuren um einen Mittelwert schwanken. Die Werte von $k_a = \frac{(\text{Cinchoninsalz})}{(\text{Cinchonin})(\text{Säure})}$ zeigen also allein schon völlige Parallelität mit den Affinitätsgrössen der Säuren in wässeriger Lösung. Nur bei dem Aceton ist die Parallelität beträchtlich schlechter, was aber bei dem in jeder Hinsicht aussergewöhnlichen Verhalten dieses Lösungsmittels (siehe oben) nicht wundernehmen kann. — Sollte sich wirklich zeigen, dass sich in allen möglichen Medien eine Grösse als „Stärke" der Säuren oder Basen definieren liesse, die sich von Lösungsmittel zu Lösungsmittel nur um konstante Faktoren unterscheidet, so würde auch eine eigentümliche, von Hantzsch[2]) beobachtete Erscheinung ihre Erklärung finden: Hantzsch fand, dass die Geschwindigkeit, mit der gasförmiges Ammoniak von organischen Säuren, bzw. Chlorwasserstoff von organischen Basen absorbiert wird, von ihrer Stärke abhängt, ja bei schwachen Säuren, bzw. Basen deutlich mit dieser parallel geht. Man hätte erwarten sollen, dass es sich hier lediglich um eine Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenem System handele, dass also die Diffusion durch eine Grenzschicht in Betracht komme, für welche die Nernst-Brunnerschen[3]) Beziehungen gelten. Wie die Stärke der Säuren und Basen überhaupt und nun gar im Luftraum in Betracht kommen soll, bleibt zunächst unverständlich.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 289 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **47**, 52 (1904).

Nimmt man aber an, dass auch hier die Reihenfolge der Affinitätsgrössen praktisch dieselbe bleibt, und sich die Stärke, wie in den untersuchten Fällen aus dem Betrag erkennen lässt, in der das Salz in Base und Säure zerfallen ist (im allgemeinsten Sinne „lyolysiert" ist), so wird hier der Ammoniakdruck über dem Salz umso grösser sein, je schwächer die Säure ist; da aber das Diffusionsgefälle umso kleiner ist, je grösser der Ammoniakdampfdruck über dem Salze ist, und die Absorptionsgeschwindigkeit diesem Gefälle proportional ist, so wird der Einfluss der Stärke der Säuren wohl begreiflich.

Ja auch die Tatsache, dass der Unterschied bei schwachen Säuren am deutlichsten hervortritt, bei den starken sich verwischt, ferner die logarithmische Abhängigkeit von der freien und der in Salz verwandelten Säuremengen ergeben sich aus dieser Betrachtungsweise. Zuerst wäre es aber wünschenswert, experimentell zu zeigen, dass der Ammoniakdruck über den Salzen schwacher Säuren in der angenommenen Weise von deren Stärke abhängt.

In guter Übereinstimmung mit diesem ganzen Tatsachenbestand steht der Befund von Wittorfs[1]), dass der Kohlensäuredruck der Carbonate der Alkalimetalle gegen 900° in der Reihenfolge *Cs, Rb, K, Na, Li* ansteigt, d. h. mit der zu erwartenden Abnahme der Stärke zunimmt.

Sollte sich dies alles in weiterm Bereiche bestätigen, so dürfte man daraus den Schluss ziehen, dass die Eigenschaften der Bestandteile in gewissem Grade in denen der Verbindung wiederzufinden sind; denn es wäre ja möglich, aus dem Verhalten der verschiedensten Salze unter den verschiedensten Bedingungen auf die Eigenschaften der Säuren und Basen zu schliessen. Die allgemeinste Mannigfaltigkeit, die in jeder Verbindung etwas völlig anderes und neues zu sehen hätte, würde sich so auf eine bestimmte Zahl von Mannigfaltigkeiten zurückführen lassen, die additiv verknüpft, die Eigenschaften sämtlicher Verbindungen zu kennzeichnen gestatten würden; die Tatsache, dass man z. B. aus dem Brechungskoeffizienten auf das chemische Verhalten der Verbindungen schliessen kann, wie es Brühl und seine Schüler gelehrt haben, würde mit der eben ausgesprochenen Anschauung übereinstimmen.

Schiesslich sei darauf hingewiesen, dass die dissociierende Kraft des Methyl- und Äthylalkohols sich in derselben Reihenfolge ordnet, wie die oft damit in Beziehung gesetzten Grössen, Dielektrizitätskonstante, Verdampfungswärme, Oberflächenspannung, wie es die folgende Tabelle zeigt:

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 187 (1904).

Lösungsmittel	Dissociierende Kraft	Dielektrizitäts-konstante	Verdampfungswärme (beim Siedepunkt)	Oberflächenspannung (beim Siedepunkt)
Methylalkohol:	1	35[1])	1117 j[2])	1·909 $\frac{mg}{mm}$ [4])
Äthylalkohol:	0·50	26	872·6 j[3])	1·765 $\frac{mg}{mm}$

V. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Konstanten der Gleichgewichte:

Cinchoninsalz $\rightleftarrows$ Cinchoninkation + Säureanion

und Cinchoninsalz $\rightleftarrows$ Freies Cinchonin + Freie Säure

für eine Reihe organischer Säuren in methyl- und äthylalkoholischer Lösung bestimmt.

2. Die aus diesen Konstanten berechneten Affinitätskonstanten der Säuren in alkoholischer Lösung (bzw. eine dieser proportionale Grösse) erwies sich den in wässeriger Lösung gemessenen praktisch proportional.

3. Die elektrolytische Gleichgewichtskonstante erwies sich als annähernd gleich für verschiedene Salze in demselben Lösungsmittel.

4. Daher rührt es, dass die additive Gleichgewichtskonstante allein schon als Mass der Säureaffinität angesehen werden kann, d. h. mit den Affinitätsgrössen der Säuren in wässeriger Lösung parallel geht. Dies zeigte sich ausser in den methyl- und äthylalkoholischen Lösungen auch in solchen des Isoamylalkohols und des Acetons.

5. Das Verhältnis der elektrolytischen Gleichgewichtskonstanten in Methyl- und Äthylalkohol erwies sich als konstant.

6. Es ergab sich eine Reihe von Erscheinungen, die das Paranitrophenol (in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Hantzsch) als Pseudosäure kennzeichnen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor W. Ostwald für die wertvolle Belehrung, die ich von ihm empfangen habe, sowie Herrn Professor Luther und Herrn Assistenten Dr. Freundlich für die Anregung und liebenswürdige Unterstützung, die sie mir während der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liessen, meinen wärmsten Dank aussprechen.

---

[1]) Thwing, Diese Zeitschr. **14**, 286 (1894).
[2]) Ramsay und Young, Phil. Trans. **178**, 313 (1887).
[3]) Landolt-Börnstein, Tabellen.
[4]) Schiff, Lieb. Ann. **223**, 47 (1884).

Leipzig, Physik.-chemisches Institut, am 9. November 1904.

Über
eine Gesetzmässigkeit in der chemischen Dynamik.

Von

Joh. Plotnikow.

Bei der Zeichnung von Kurven, welche den Verlauf der Änderung einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur darstellen sollten, wurde meine Aufmerksamkeit auf eine eigentümliche Gesetzmässigkeit gelenkt.

Es fiel mir nämlich auf, dass diese Kurven denen ähneln, welche den eigentlichen Reaktionsverlauf darstellen; da aber die letztern logarithmische Kurven sind, so vermutete ich, dass möglichenfalls auch die erstern sich nach derselben Formel würden berechnen lassen.

In diesem Falle musste die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur sich selber proportional sein, oder mathematisch ausgedrückt musste

$$\frac{dk}{dt} = \alpha k,$$

sein, wobei α einen konstanten Proportionalitätsfaktor bedeutet. Die Integration dieser Formel gibt uns:

$$k = e^{\alpha\tau + c},$$

oder:

$$\ln k = \alpha\tau + c. \tag{1}$$

Nach der Elimination der Integrationskonstanten c bekommen wir:

$$\alpha = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\tau_1 - \tau_2}. \tag{2}$$

Die Konstanz des α hat sich auch in einer Reihe mit der Formel (2) berechneter Versuche bestätigt (siehe Tabelle 1—32).

In den Grenzen, in welchen diese Formel für die Geschwindigkeitskonstante Gültigkeit hat, muss sie auch für die Gleichgewichtskonstante notwendigerweise gelten, denn für die direkte Reaktion können wir nach (1) allgemein schreiben:

$$\ln k_1 = \alpha_1\tau + \varphi\tau + c_1,$$

und für die umgekehrte Reaktion:

$$\ln k_2 = \alpha_2 \tau + \varphi \tau + c_2.$$

$\varphi \tau$ ist erfahrungsgemäss gleich Null.

Die Subtraktion dieser Formel ergibt:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = (\alpha_1 - \alpha_2)\tau + (c_1 - c_2),$$

oder:

$$\ln K = \beta \tau + \lambda,$$

wobei K die Gleichgewichtskonstante und λ die Integrationskonstante bedeuten.

Diese Formel unterscheidet sich bei näherer Betrachtung von der (1) nur durch die Konstanten, indem an Stelle von α die Konstante $\beta = \alpha_1 - \alpha_2$, und an Stelle von c: $\lambda = c_1 - c_2$ getreten sind. In den Tab. 33—36 sind die nach der Formel:

$$\beta = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\tau_1 - \tau_2}$$

berechneten Versuche angegeben. Man braucht bloss die Konstanten α, bzw. β mit 10 zu multiplizieren, um den gewöhnlichen logarithmischen Temperaturkoeffizienten pro 10^0 zu erhalten.

Die Prüfung der Anwendbarkeit dieser Formel auf die Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Temperatur, auf photochemische Reaktionen, Berechnung der Wärmetönung usw. beabsichtige ich in nächster Zeit anzustellen.

Geschwindigkeitskonstanten.

In den den Tabellen haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

T = Temperatur,

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,

$$\alpha = \frac{\lg k_1 - \lg k_2}{\tau_1 - \tau_2}$$ [berechnet nach dekad. Logar.].

Tabelle 1.

Natriumäthylat + Methyljodid[1]).

T^0	k	$\log k$	α
30	0·06487	$\bar{2}$·81204	
			0·053
24	0·03138	$\bar{2}$·49665	
			0·053
18	0·01510	$\bar{2}$·17898	
			0·052
12	0·007348	$\bar{3}$·86617	
			0·053
6	0·003548	$\bar{3}$·54998	
			0·053
0	0·001713	$\bar{3}$·23376	
			Mittel 0·053

[1]) Diese Zeitschr. 3, 473 (1889).

Tabelle 2.
Natriumäthylat + Heptyljodid[1]).

T	α
48	
36	0.053
30	0.053
	Mittel 0.053

Tabelle 3.
Natriumäthylat + Isopropyljodid[1]).

T	α
36	
30	0.053
24	0.053
Mittel	Mittel 0.053

Tabelle 4.
Natriumäthylat + Methylbromid[1]).

T	α
30	
24	0.053
18	0.052
12	0.050
6	0.053
0	0.054
	Mittel 0.053

Tabelle 5.
Natriumäthylat + Propyljodid[1]).

T	α
36	
30	0.052
24	0.053
18	0.053
0	0.053
	Mittel 0.053

Tabelle 6.
Zuckerinversion[2]).

T	α
55	
50	0.053
45	0.057
40	0.055
25	0.058
	Mittel 0.056

Tabelle 7.
Hydratische Zersetzung des *COS*[3]).

T	α
40.14	
29.28	0.052
24.98	0.060
24.44	0.061
19.85	0.057
15.05	0.062
	Mittel 0.058

Tabelle 8.
Intermolare Umwandlung des Anisaldoximacetats[4]).

T	α
40	
25	0.035
20	0.030
10	0.036
0	0.038
	Mittel 0.035

Tabelle 9.
Intermolare Umwandlung des *p*-Chlorbenzaldoximacetats[4]).

T	α
30	
20	0.034
0	0.029
	Mittel 0.032

Tabelle 10.
Natriumäthylat + Äthyljodid[5]).

T	α
30	
24	0.053
18	0.053
12	0.051
	Mittel 0.053

Tabelle 11.
Natriummethylat + Methyljodid[5]).

T	α
30	
24	0.054
18	0.051
	Mittel 0.052

Tabelle 12.
Natriummethylat + Äthyljodid[5]).

T	α
36	
30	0.053
24	0.052
	Mittel 0.052

Tabelle 13.
Natriumäthylat + Allylchlorid[5]).

T	α
36	
30	0.049
24	0.055
0	0.054
	Mittel 0.053

[1]) Diese Zeitschr. **3,** 473 (1889). [2]) Diese Zeitschr. **2,** 195 (1888). [3]) Diese Ztschr. **23,** 123 (1897). [4]) Diese Ztschr. **18,** 376 (1895). [5]) Diese Ztschr. **3,** 473 (1889).

Tabelle 14.
Intermolare Umwandlung des Benzaldoximacetats [1]).

T	α
25	0·024
20	0·025
0	
	Mittel 0·025

Tabellle 15.
Acetessigsaurer Äthylester + Methyljodid [2]).

T	α
24	0·048
18	0·046
0	
	Mittel 0·047

Tabelle 16.
Verseifung des essigsauren Äthylesters mit $NaOH$ [3]).

T	α
44·94	0·026
35·14	0·027
24·22	0·029
14·4	0·029
9·4	
	Mittel 0·028

Tabelle 17.
Brom + Acetaldehyd in H_2O [4]).

T	α
25	0·037
20	0·041
10	0·042
0	
	Mittel 0·040

Tabelle 18.
$FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4$ [5]).

T	α
32	0·037
30	0·038
28	0·038
24	0·042
22	0·036
20	0·038
18	0·043
16	0·037
14	0·041
12	0·041
10	
	Mittel 0·039

Tabelle 19.
Zersetzung der Dibrombernsteinsäure [6]).

T	α
101	0·042
89·4	0·038
80	0·044
70·1	0·042
60·2	0·041
50	0·046
40	0·039
15	
	Mittel 0·042

Tabelle 20.
$FeCl_2 + KClO_3 + HCl$ [7]).

T	α
50	0·035
40	0·040
30	0·037
20	0·043
10	0·044
0	
	Mittel 0·040

Tabelle 21.
Chloressigsaures Natrium + Natron [8]).

T	α
130	0·040
120	0·045
110	0·038
100	0·041
90	0·040
80	0·038
70	
	Mittel 0·040

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 376 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **7**, 294 (1891).
[3]) van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik.
[4]) Diese Zeitschr. **48**, 85 (1904).
[5]) van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik.
[6]) van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik.
[7]) Diese Zeitschr. **22**, 210 (1897).

Tabelle 22.
Oxydation von Formaldehyd durch H_2O_2 im Sonnenlichte[1]).

T	α
98	
	0.034
90	
	0.038
80	
	0.048
70	
	0.045
60	
	0.038
50	
	0.048
40	
	0.046
20	
	Mittel 0.042

Tabelle 23.
Umwandlung der Monochloressigsäure in wässeriger Lösung[2]).

T	α
130	
	0.035
120	
	0.038
110	
	0.040
100	
	0.046
90	
	0.043
80	
	Mittel 0.040

Tabelle 24.
Verseifung des Äthylacetats mit $NaOH$[2]).

T	α
37.7	
	0.022
35.0	
	0.030
34.0	
	0.039
32.9	
	0.018
30.4	
	0.022
28.4	
	0.032
27.0	
	0.024
23.6	
	0.030
20.9	
	0.024
19.3	
	0.031
12.7	
	0.029
11.0	
	0.032
7.2	
	0.034
5.5	
	0.038
3.6	
	Mittel 0.029

Tabelle 25.
Zersetzung des H_3P[3]).

T	α
512	
	0.0078
446	
	0.0073
367	
	0.0087
310	
	Mittel 0.0079

Tabelle 26.
Bildung des H_2S[3]).

T	α
356	
	0.029
310	
	0.021
283	
	0.026
234	
	Mittel 0.025

Tabelle 27.
Zersetzung des HJ[3]).

T	α
781	
	0.018
716	
	0.021
700	
	0.021
683	
	0.022
666	
	0.021
647	
	0.025
629	
	0.026
575	
	0.028
556	
	Mittel 0.023

Tabelle 28.
Bildung des HJ[3]).

T	α
781	
	0.015
716	
	0.021
700	
	0.025
683	
	0.014
666	
	0.023
647	
	0.018
629	
	0.022
599	
	0.026
575	
	0.025
556	
	Mittel 0.021

Tabelle 29.
Zersetzung des CO[4]).

T	α
340	
	0.015
310	
	0.015
256	
	Mittel 0.015

Tabelle 30.
Zersetzung der Diazosalze des Anilins[5]).

T	α
60	
	0.056
50	
	0.053
40	
	0.047
30	
	0.061
20	
	Mittel 0.054

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 119 (1901).
[2]) van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik.
[3]) Bodenstein, Gasreaktionen. Habilitationschrift 1899.
[4]) Diese Zeitschr. **45,** 27 (1903).
[5]) Journ. Chem. Soc. **81,** 1412.

Tabelle 31.
Zersetzung der Diazosalze des *o*-Toluidins[1]).

T	α
50	
40	0·063
30	0·053
20	0·058
	Mittel 0·058

Tabelle 32.
Zersetzung der Diazosalze des *p*-Toluidins[1]).

T	α
70	
60	0·058
50	0·053
40	0·055
30	0·068
	Mittel 0·055

Gleichgewichtskonstanten.

In diesen Tabellen haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

T = Temperatur,

k = Gleichgewichtskonstante,

$$\beta = \frac{\log k_1 - \log k_2}{T_1 - T_2}$$ (gerechnet nach dekad. Logarithmen).

Tabelle 33.
$CuCl_2.2KCl.2H_2O = CuCl_2.KCl + KCl$[2]).

T	β
92·6	
92·0	0·018
91·1	0·017
89·2	0·023
74·6	0·022
64·5	0·025
59·1	0·029
56·1	0·027
51·5	0·029
46·6	0·022
42·3	0·024
	Mittel 0·024

Tabelle 34.
$CuSO_4.5aq = CuSO_4.4aq + H_2O$[2]).

T	β
39·70	
39·55	0·038
34·75	0·030
30·20	0·033
26·30	0·033
20·46	0·035
13·95	0·035
	Mittel 0·034

Tabelle 35.
Zersetzung des Seignettesalzes[2]).

T	β
31·05	
25·70	0·027
20·95	0·033
18·8	0·030
	Mittel 0·030

Tabelle 36.
Jodwasserstoff[3]). $\log k = 0{\cdot}000\,60\,T - 0{\cdot}923$.

T	β	k beob.	k ber.	Diff.
508		0·2408	0·2409	— 0·0001
487·2	0·00060	0·2340	0·2340	0
443	0·00062	0·2198	0·2202	— 0·0004
410	0·00060	0·2100	0·2105	— 0·0005
374	0·00053	0·2010	0·2002	+ 0·0008
328	0·00061	0·1885	0·1879	+ 0·0006
302	0·00063	0·1815	0·1812	+ 0·0003
283	0·00036	0·1787	0·1766	+ 0·0021
	Mittel 0·00060			

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1412. [2]) van't Hoff, loc. cit.
[3]) Bodenstein, Gasreaktionen. Habilitationsschrift 1899.

Leipzig, Physik. chem. Institut, 22. Januar 1905.

Über das Verhalten der Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Von

A. Saposchnikow.

(Zweite Abhandlung.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Dampfdruck und Zusammensetzung der Dämpfe der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 in Gemischen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die Untersuchung physiko-chemischer Eigenschaften von Gemischen höchst konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) mit Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4, hatte gezeigt[1]), dass irgend eine Reaktion zwischen den Säuren nicht zu erwarten ist; in einem nicht zu grossen Überschuss von Schwefelsäure löst sich Salpetersäure so ziemlich nach dem Gesetze von Henry auf, und nur bei einem verhältnismässig grossen Gehalt der Gemische an Schwefelsäure (80—90 % H_2SO_4) wird der Vorgang komplizierter, da die Salpetersäure allmählich unter Bildung von Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, sich zu dehydratisieren beginnt.

Das Verhalten der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 in Gemischen mit Schwefelsäure ist von besonderm Interesse, da Salpetersäure dieser Konzentration die stärkste ist, welche im Fabrikbetrieb angewandt wird und in Gemischen mit Schwefelsäure vielfach im chemischen Laboratorium und in der Sprengstofftechnik zur Nitration benutzt wird. Da nun die Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 etwa 15 % Wasser enthält, wird die Frage in diesem Falle komplizierter; denn die gegenseitige Einwirkung vollzieht sich schon zwischen drei Stoffen — Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser.

Die angewandte Salpetersäure hatte bei 15°/15° das spezifische Gewicht 1·467 und enthielt 0·402 % höhere Stickstoffoxyde, so dass sie die Zusammensetzung: 82·8 % HNO_3 + 17·2 % H_2O oder ziemlich nahe $4HNO_3 + 3H_2O$ hatte.

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 697 (1904).

Die Schwefelsäure, welche zu den Gemischen benutzt wurde, war reines 100%iges Monohydrat, H_2SO_4 (von Kahlbaum). Die Gemische wurden sehr genau, nach Gewicht, bereitet.

Die Dampfdruckbestimmungen wurden folgendermassen ausgeführt. Ein Apparat mit zehn Kugeln wurde mit dem betreffenden Säuregemisch gefüllt und in einem Thermostaten von der Temperatur 25° gestellt; mittels eines Aspirators wurde durch den Apparat ein bestimmtes Volumen reiner, trockener Luft geleitet. Die entweichenden Salpetersäuredämpfe wurden in einem kleinen Kaliapparat mit einem Chlorcalciumrohr absorbiert. Die Gewichtszunahme ergab unmittelbar die Menge der durch den Luftstrom mitgeführten Salpetersäuredämpfe; eine Stickstoffbestimmung (nach Tiemann-Schulze) des Inhalts des Kaliapparats gab die Möglichkeit, in demselben Versuche auch die Zusammensetzung der Dämpfe zu ermitteln.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und durch die Fig. 1, Kurve I graphisch dargestellt.

Nr.	Gewichts-%		Zusammensetzung in Gewichts-%			Dampfdruck in mm Quecksilber	Stickstoffgehalt der Dämpfe
	Salpetersäure 1·48	Schwefelsäure	HNO_3	H_2SO_4	H_2O		
	100	—	85·2	0	14·8	16·64	22·62%
1.	97·27	2·73	82·87	2·73	14·4	19·56	22·49
2.	94·86	5·14	81·0	5·24	13·86	21·59	22·12
3.	90	10	76·67	10	13·33	26·8	22·28
4.	79·68	20·32	67·87	20·32	11·81	31·30	22·50
5.	69·81	30·19	59·48	30·19	10·33	33·60	22·80
6.	59·91	40·09	51·04	40·09	8·87	34·12	22·32
7.	50	50	42·60	50	7·40	31·16	22·75
8.	39·25	60·75	33·44	60·75	5·81	24·88	22·10
9.	30·23	69·77	25·75	69·77	4·48	18·20	23·08
10.	20·07	79·93	17·10	79·93	2·97	8·40	24·2
11.	10·05	89·95	8·56	89·95	1·49	—	29·91
12.	5·29	94·71	4·51	94·71	0·78	—	—

Interessant ist dabei vor allem das Ergebnis, dass der Dampfdruck reiner Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 beinahe dreimal kleiner (16·64 mm) ist, als derjenige der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 (46·6 mm). Diese bedeutende Erniedrigung des Dampfdrucks der Salpetersäure, ungeachtet dessen, dass der Wasserzusatz nur 14·8% beträgt, kann dadurch erklärt werden, dass die Salpetersäure mit Wasser ziemlich beständige Hydrate bildet, wobei ein Molekül Wasser mehrere Moleküle Salpetersäure bindet und dadurch ihre Volumenkonzentration bedeutend erniedrigt. Diese Tatsache erklärt auch, weshalb

Salpetersäure allein, selbst bei einem spezifischen Gewicht von gegen 1·5—1·52 zum Nitrieren der Zellulose nicht benutzt werden kann und verhältnismässig schwach nitrierte Produkte gibt; das in den ersten Stadien der Nitration sich bildende Wasser bindet die Salpetersäure in Form von Hydraten verschiedener Zusammensetzung, verringert auf diese Weise die Zahl der verfügbaren freien Moleküle Salpetersäure und erniedrigt dadurch die Grenze der Nitrierung.

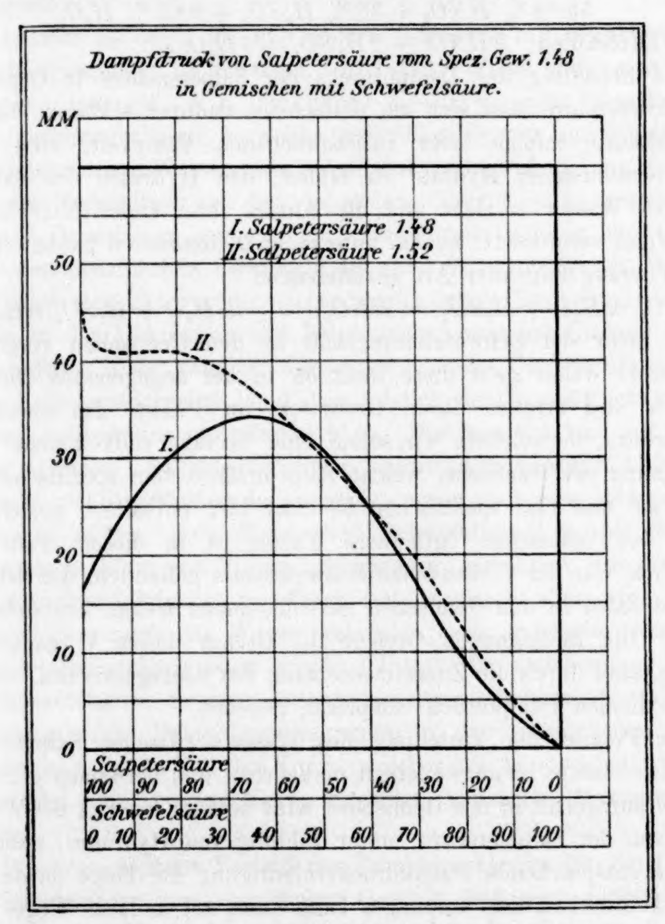


Fig. 1.

Der Schwefelsäurezusatz zur Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 hat eine allmähliche Steigerung des Dampfdrucks zur Folge, und bei einem Schwefelsäuregehalt von etwa 20 % steigt der Dampfdruck beinahe um das Doppelte (31·3 mm). Bei einem Gehalt von etwa

30—40 % Schwefelsäure in den Gemischen erreicht der Dampfdruck der Salpetersäure ein Maximum (gegen 34 mm) und fängt dann allmählich zu fallen an, indem seine Kurve ziemlich nahe der Dampfdruckkurve der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 folgt. Das Gemisch, welches dem maximalen Dampfdruck entspricht, hat, nach der Kurve zu urteilen, die annähernde Zusammensetzung von 65 % Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·48) und 35 % Schwefelsäure oder:

$$55{\cdot}38\,\%\ HNO_3 + 35\,\%\ H_2SO_4 + 9{\cdot}62\,\%\ H_2O,$$

oder in Molekülen: $5\,HNO_3 + 2\,H_2SO_4 + 3\,H_2O$.

Die Erhöhung des Dampfdrucks der Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure lässt sich am einfachsten dadurch erklären, dass die Schwefelsäure, infolge ihrer ausgesprochenen Fähigkeit, eine ganze Reihe verschiedener Hydrate zu bilden, den Hydraten der Salpetersäure das Wasser entzieht und die Anzahl ihrer freien Moleküle auf diese Weise vergrössert; in den untersuchten Gemischen haben wir also einen Vorgang folgender Art anzunehmen:

$$HNO_3.mH_2O + H_2SO_4 = HNO_3.(m-n)H_2O + H_2SO_4.nH_2O.$$

Je mehr der Schwefelsäuregehalt in den Gemischen vergrössert wird, desto weiter geht diese Reaktion in der angegebenen Richtung vor sich und erreicht ihren Grenzwert im Punkte des maximalen Dampfdrucks, in welchem wir schon eine beinahe vollkommene Übereinstimmung der Gemische, welche Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 und vom spezifischen Gewicht 1·52 enthalten, beobachten; das in den Gemischen enthaltene Wasser ist in diesem Falle ausschliesslich von der vorhandenen Schwefelsäure gebunden, die Salpetersäure ist dabei in den Gemischen in vollkommen freiem Zustande vorhanden. Die Bedingungen, welche die Grenze dieses Vorganges bestimmen, sind durch die Zusammensetzung des Säuregemisches, welches dem maximalen Dampfdruck entspricht, gegeben.

Der Prozess der Verteilung des Wassers zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure ist unzweifelhaft umkehrbar, und bei einem geringern Schwefelsäuregehalt in den Gemischen wird deshalb ein Teil des Wassers wieder von der Salpetersäure, unter Bildung von Hydraten, gebunden und eine entsprechende Dampfdruckerniedrigung die Folge davon sein. Die Umkehrbarkeit des Vorganges kann auch auf anderm Wege, nämlich durch Änderung des Wassergehaltes in den Gemischen, bestätigt werden; es lässt sich a priori sagen, dass ein Wasserzusatz zum Gemische, welches den maximalen Dampfdruck zeigt, eine Umkehrung des Vorgangs und eine Erniedrigung des Dampfdrucks hervorrufen wird. Diese Voraussetzung wurde auch durch den Versuch bestätigt.

Zu diesem Zwecke wurden zum Säuregemisch *N*6 (59·91 % Salpetersäure und 40·09 % Schwefelsäure) 4·92 % Wasser zugefügt. Der Dampfdruck nach dem Wasserzusatz erwies sich gleich 27·45 mm statt der frühern 34·12 mm; augenscheinlich genügte die vorhandene Schwefelsäuremenge nicht mehr, das neu hinzugekommene Wasser zu binden, welches statt dessen mit der Salpetersäure in Verbindung trat und den Dampfdruck derselben auf 6·67 mm, also 19·5 % der vorherigen Grösse verringerte.

Dasselbe ist auch für alle andern Gemische mit einem geringern Schwefelsäuregehalt zu erwarten. Auf diese Weise bildet sich in den gegebenen Grenzen, d. h. bei einem 40—50 % nicht übersteigenden Schwefelsäuregehalt, ein so wenig beständiges System aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser, dass schon eine geringe Änderung der Masse eines der Bestandteile auf das vorhandene Gleichgewicht störend wirkt.

Auf Grund der beobachteten Dampfdruckerhöhung der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 unter Einwirkung von Schwefelsäure lässt sich unter anderm eine merkwürdige Erscheinung erklären, welche in den Gemischen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 auftrat: dass nämlich die entsprechende Dampfdruckkurve bei einem Salpetersäuregehalt, und dass folglich der Dampfdruck in diesen Grenzen vollkommen unverändert blieb. Das lässt sich nun auf folgende Weise erklären. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 enthält einerseits viel Stickstoffoxyde, anderseits, wenn auch eine geringe Menge, Wasser (2—4 %). Beim Zusatz von Schwefelsäure werden die Stickstoffoxyde in Form von Nitrosylschwefelsäure gebunden, was eine starke Dampfdruckerniedrigung zur Folge hat; zugleich aber wird von der Schwefelsäure auch das Wasser gebunden, was anderseits den Dampfdruck wieder einigermassen erhöht. Durch die gleichzeitige Wirkung der Schwefelsäure in zwei entgegengesetzten Richtungen erklärt sich das komplizierte Dampfdruckdiagramm in den angegebenen Grenzen und der horizontale Teil der Kurve, welcher bei Abwesenheit von Stickstoffoxyden eine konvexe Kurve mit einem schwachen Maximum bilden würde.

Was den weitern Verlauf der Dampfdruckkurve für die Gemische mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 nach rechts von dem Maximum betrifft, so bemerkt man zunächst, dass, solange der Schwefelsäuregehalt nicht über 60—70 % steigt, die Dampfdruckkurve der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 ziemlich nahe derjenigen von der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 liegt; weiterhin, wird sie stark konkav und liegt bedeutend niedriger, als für Salpeter-

säure vom spezifischen Gewicht 1·52. Dabei ist jedoch zu beachten, dass in der frühern Untersuchung (Salpetersäure 1·52) der Dampfdruck unmittelbar nach dem Stickstoffgehalt in der Ätzkalilösung des Kaliapparats bestimmt wurde, ohne dass auf die Zusammensetzung der Dämpfe Rücksicht genommen wurde; in der vorliegenden Untersuchung aber wird der Dampfdruck aus der Gewichtszunahme des Kaliapparats bestimmt, indem diese Zunahme als das Resultat der Absorption reiner Salpetersäure angesehen wird. Indessen zeigen die in der Tabelle angeführten Zahlen des Stickstoffgehaltes in diesen Dämpfen, dass für Gemische mit einem sehr grossen Schwefelsäuregehalt die Zusammensetzung der Dämpfe in der Tat ziemlich nahe derjenigen reiner Salpetersäure, HNO_3, mit einem Stickstoffgehalt von 22·22 % N entspricht; vom Gemisch Nr. 9 (mit 70 und mehr % H_2SO_4) angefangen, beginnt der Stickstoffgehalt der Dämpfe sich merklich zu vergrössern. Dieser Umstand zeigt deutlich, dass in den genannten Grenzen, wie es auch für Gemische mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 beobachtet wurde, eine Dehydratation der Salpetersäure, unter Bildung von Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, vor sich geht, wodurch auch die anomale Erniedrigung des Dampfdrucks in schwefelsäurereichen Gemischen, für welche die Methode der Dampfdruckbestimmung sich als nicht genügend genau erweist, erklärt werden kann.

Die Dampfdruckbestimmung der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 im Gemisch Nr. 11, mit etwa 90 % Schwefelsäuregehalt blieb erfolglos, trotzdem der Versuch 24 Stunden dauerte, und dabei acht Liter Luft durchgeleitet wurden; die Gewichtszunahme des Kaliapparats betrug nur 0·013 g, und der Dampfdruck erwies sich als ungemein klein.

Wenn man die beschriebenen Ergebnisse der Dampfdruckbestimmungen der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 in Gemischen mit Schwefelsäure zusammenfasst, so kann man folgende Schlussfolgerungen machen. In Gemischen mit nicht mehr als 40 % Schwefelsäuregehalt beschränkt sich die Wirkung der Schwefelsäure auf die Entziehung von mehr oder weniger Hydratwasser von der Salpetersäure, die Zusammensetzung der Salpetersäure selbst erleidet dadurch aber keine Änderung, und die Dämpfe bestehen aus reinem Monohydrat, HNO_3. Bei einem grössern Schwefelsäuregehalt in den Gemischen wird allmählich auch der Salpetersäure das Wasser entzogen, unter teilweiser Bildung von Salpetersäureanhydrid nach der Gleichung:

$$2HNO_3 + nH_2SO_4 = N_2O_5 + nH_2SO_4.H_2O.$$

Bei welcher Konzentration dieser Prozess beginnt, und wie weit

die Dehydratation der Salpetersäure in verschiedenen Gemischen vor sich geht, lässt sich zurzeit schwer sagen; mit Bestimmtheit kann man aber jedenfalls annehmen, dass in den Gemischen, welche zur Darstellung von Nitrozellulose angewandt werden, dieser Prozess schon stattfindet und berücksichtigt werden muss.

2. Wirkung des Wassers auf Salpeterschwefelsäuregemische.

Bei der Anwendung von Salpeterschwefelsäuregemischen zur Darstellung verschiedener nitrierter Produkte wird dieser Prozess in der Praxis durch den Umstand stark beeinflusst, dass die Reaktion in allen Fällen eine Wasserabscheidung zur Folge hat. Beim Nitrieren von Zellstoff z. B. werden nach der Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$, entsprechend einem Molekulargewicht von 648 g, während der Bildung von einem Molekül oder 1143 g Nitrozellulose, $C_{24}H_{29}(NO_3)_{11}O_9$, 11 Moleküle oder 198 g Wasser oder 30 % der angewandten Menge Zellulose abgeschieden. Diese Wasserbildung kann natürlich auf den Gang der Reaktion nicht ohne Einfluss bleiben, der sich darin äussert, dass reine Salpetersäure keine hoch nitrierten Produkte gibt, sondern in Gemischen mit Schwefelsäure angewandt werden muss. Durch die Wasserabscheidung erklärt sich auch die Notwendigkeit, zum Nitrieren von Zellulose einen grossen Überschuss des Säuregemisches (die 50—100fache Menge) anzuwenden.

Bei der Untersuchung von Salpeterschwefelsäuregemischen kommen wir also unwillkürlich zur Frage, in welcher Richtung und in welchem Grade ein Wasserzusatz auf derartige Gemische verschiedener Zusammensetzung von Einfluss sein kann. Dieselbe Methode der Dampfdruckbestimmung der Salpetersäure lässt auch diese Frage ziemlich vollständig beantworten.

Vor allem sehen wir beim Vergleich der Dampfdrucke der Salpetersäuren vom spezifischen Gewicht 1·52 und 1·48, dass schon ein verhältnismässig geringer Wasserzusatz von 14·8 % den Dampfdruck um das Dreifache verringert. Wie oben bemerkt wurde, kann eine so starke Dampfdruckverringerung am besten durch die Verringerung der Anzahl Moleküle freier Salpetersäure HNO_3 erklärt werden, welche mit dem zugefügten Wasser ziemlich beständige und bedeutend weniger flüchtige Hydrate bildet. Diese Dampfdruckverringerung bei verschiedenem Wassergehalt ist von grossem Interesse und bildet augenblicklich den Gegenstand einer speziellen Untersuchung.

Was die Salpeterschwefelsäuregemische betrifft, so wurde diese Frage für Gemische mit einem 40 % nicht übersteigendem Schwefelsäuregehalt bereits oben erörtert; in diesen Grenzen haben wir den

umkehrbaren Prozess:

$$HNO_3 . mH_2O + H_2SO_4 = HNO_3 . (m-n) H_2O + H_2SO_4 . nH_2O;$$

jeder weitere Wasserzusatz lässt die Reaktion von rechts nach links sich verschieben und ruft die Bildung von Hydraten verschiedener Zusammensetzung $HNO_3 . mH_2O$ hervor, was eine Verringerung der Anzahl Moleküle freier Salpetersäure zur Folge hat. In diesen Grenzen sind also die Salpeterschwefelsäuregemische wenig stabil und werden vom Wassergehalt stark beeinflusst, unter merklicher Schwächung ihrer Reaktionsfähigkeit, weshalb auch die Anwendung derartiger, schwefelsäurearmer Gemische zum Nitrieren wenig geeignet ist.

Diese Auffassung kann durch den oben schon angeführten Versuch bestätigt werden, in welchem zu einem Gemisch mit annähernd maximalem Dampfdruck der Salpetersäure eine gewisse Menge Wasser zugefügt wurde.

Versuch 1. Gemisch Nr. 1: 51·04% HNO_3 + 40·09% H_2SO_4 + 8·87% H_2O.
Dampfdruck: 34·12 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·32%.
Zugegeben: 4·92% Wasser.
Zusammensetzung des Gemisches nach dem Wasserzusatz:
48·53% HNO_3 + 38·13% H_2SO_4 + 13·34% H_2O.
Dampfdruck: 27·45 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·53%.

Der Dampfdruck fiel nach dem Wasserzusatz auf 6·67 mm, d. h. auf 19·5 % der ursprünglichen Grösse.

Was die Gemische betrifft, welche mehr Schwefelsäure enthalten, aber noch ohne messbare Anzeichen einer Dehydratierung der in denselben enthaltenen Salpetersäure, so ist der Einfluss eines Wasserzusatzes aus folgenden zwei Versuchen zu ersehen.

Versuch 2. Gemisch Nr. 7: 42·6% HNO_3 + 50% H_2SO_4 + 7·40% H_2O.
Dampfdruck: 31·16 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·75%.
Zugegeben: 4·56% Wasser.
Zusammensetzung des Gemisches nach dem Wasserzusatz:
40·65% HNO_3 + 47·72% H_2SO_4 + 11·43% H_2O
Dampfdruck: 29·92 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·4%.

Versuch 3. Gemisch Nr. 8: 33·44% HNO_3 + 60·75% H_2SO_4 + 5·81% H_2O.
Dampfdruck: 24·88 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·10%.
Zugegeben: 5·05% Wasser.
Zusammensetzung des Gemisches nach dem Wasserzusatz:
31·75% HNO_3 + 57·69% H_2SO_4 + 10·66% H_2O.
Dampfdruck: 26·17 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·47%.

In beiden Fällen hatte ein Wasserzusatz von 4½—5 % einen nur geringen Einfluss auf den Dampfdruck ausgeübt. Das Gemisch Nr. 7 zeigte dabei eine Dampfdruckverminderung von 1·24 mm, was augenscheinlich dadurch zu erklären ist, dass dieses Gemisch den Gemischen

mit maximalem Dampfdruck noch sehr nahe liegt, einen zu geringen Schwefelsäureüberschuss enthält, und deshalb nicht stark genug durch den Wasserzusatz verändert wird. An dem Gemisch Nr. 8 wird im Gegenteil schon eine Dampfdruckerhöhung auf 1·29 mm beobachtet. Diese Dampfdruckerhöhung ist nicht zufällig und lässt sich folgendermassen erklären. Wie oben angegeben wurde, findet in schwefelsäurereichen Gemischen eine Dehydratation der Salpetersäure unter Bildung von Salpetersäureanhydrid statt, unter Verminderung der Anzahl Salpetersäuremoleküle in der Volumeneinheit des Gemisches; durch den Wasserzusatz führen wir das gebildete Salpetersäureanhydrid zum Teil wieder in Salpetersäure über und vergrössern dadurch ihre Volumenkonzentration und folglich auch ihren Dampfdruck. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch Versuche mit Gemischen bestätigt, welche noch mehr Schwefelsäure und folglich auch mehr dehydratisierte Salpetersäure enthalten.

Versuch 4. Gemisch Nr. 9: 25·75% HNO_3 + 69·77% H_2SO_4 + 4·48% H_2O.
Dampfdruck: 18·2 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 23·08%.
Zugegeben: 5·67% Wasser.
Zusammensetzung des Gemisches nach dem Wasserzusatz:
24·29% HNO_3 + 65·80% H_2SO_4 + 9·91% H_2O.
Dampfdruck: 20·30 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·14%.

In diesem Versuch beobachteten wir dieselbe Erscheinung, wie im Versuch 3, der Dampfdruck der Salpetersäure ist um 2·1 mm gestiegen. Aber auch von einer andern Seite wird in diesem Versuch die oben gegebene Auffassung bestätigt; der Stickstoffgehalt der Dämpfe ist nämlich vor dem Wasserzusatz gleich 23·08%, d. h. um 0·8% höher, als bei der Salpetersäure, nach dem Wasserzusatz ist derselbe gleich 22·14% Dieser Versuch zeigt uns also nochmals, dass in Gemischen, in denen schon eine Dehydratation der Salpetersäure vor sich geht, wir dieselbe durch Wasserzusatz aufhalten können.

Dasselbe Gemisch Nr. 9 benutzte ich, um den Einfluss eines weitern Wasserzusatzes kennen zu lernen, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

Versuch 5. Gemisch Nr. 9: 25·75% HNO_3 + 69·77% H_2SO_4 + 4·48% H_2O.
Dampfdruck: 18·2 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 23·08%.
Zugegeben: 10·74% Wasser.
Zusammensetzung des Gemisches nach dem Wasserzusatz:
22·97% HNO_3 + 62·27% H_2SO_4 + 14·76% H_2O.
Dampfdruck: 18·82 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·33%.

Ungeachtet eines Wasserzusatzes von etwa 11% ist der Dampfdruck der Salpetersäure unverändert geblieben; es ist also klar, dass

neben der Verdünnung des Gemisches, welche die Konzentration der Schwefelsäure verringert, ein anderer Prozess von entgegengesetzter Wirkung vor sich geht, nämlich die Rückverwandlung des Salpetersäureanhydrids in Salpetersäure, was ebenfalls durch den Stickstoffgehalt der Dämpfe bestätigt wird, der demjenigen der Salpetersäuredämpfe nahe ist.

Versuch 6. Dasselbe Gemisch.
Zugegeben: 15·11% Wasser.
Zusammensetzung des Gemisches nach dem Wasserzusatz:
21·86% HNO_3 + 59·23% H_2SO_4 + 18·91% H_2O.
Dampfdruck: 13 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 13·42%.

Der Dampfdruck ist bedeutend kleiner geworden, wobei die Dämpfe nur noch 59·92% Salpetersäure und 40·08% Wasser enthalten. Bei einem so grossen Wasserüberschuss ist folglich die Schwefelsäure nicht mehr imstande, das Wasser zu binden, und letzteres verdampft zugleich mit der Salpetersäure aus dem Gemische.

Weiter seien zwei Versuche mit Gemischen, welche einen grossen Schwefelsäureüberschuss enthalten, angeführt.

Versuch 7. Gemisch Nr. 10: 17·10% HNO_3 + 79·93% H_2SO_4 + 2·97% H_2O.
Dampfdruck: 8·40 mm Stickstoffgehalt der Dämpfe: 24·2%.
Zugegeben: 8·68% Wasser.
Zusammensetzung des Gemisches nach dem Wasserzusatz:
15·62% HNO_3 + 73·0% H_2SO_4 + 11·38% H_2O.
Dampfdruck: 14·67 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·32%.

Versuch 8. Gemisch Nr. 11: 8·56% HNO_3 + 89·95% H_2SO_4 + 1·49% H_2O.
Dampfdruck äusserst gering; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 29·91%.
Zugegeben: 9·52% Wasser.
Zusammensetzung des Gemisches nach dem Wasserzusatz:
7·75% HNO_3 + 81·39% H_2SO_4 + 10·86% H_2O.
Dampfdruck: 7·0 mm; Stickstoffgehalt der Dämpfe: 22·57%.

In beiden Fällen haben wir eine bedeutende Vergrösserung des Dampfdruckes zu konstatieren; der Stickstoffgehalt der Dämpfe wird zugleich vollkommen normal, d. h. er entspricht dem Wert für Salpetersäure HNO_3.

In allen Gemischen mit verhältnismässig grossem Schwefelsäuregehalt (ungefähr von 60% angefangen) beobachten wir folglich eine unzweifelhafte Dehydratation der Salpetersäure, unter Bildung von Salpetersäureanhydrid; durch einen entsprechenden Wasserzusatz sind wir imstande, diesen Prozess aufzuhalten und die Salpetersäure in ihrem ursprünglichen Zustande zu erhalten.

3. **Spezifisches Gewicht und elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 mit konzentrierter Schwefelsäure.**

Zu dieser Untersuchung wurden dieselben Säuregemische, wie auch zur Dampfdruckbestimmung, benutzt, nebst drei neuen Gemischen (mit einem Salpetersäuregehalt von 99, 85 und 75 %) zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei einem grössern Salpetersäuregehalt. Die Untersuchungsmethode war dieselbe, wie bei den Gemischen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52. Die spezifischen Gewichte wurden mit Ostwalds Pyknometer bei 25° bestimmt und auf Wasser ebenfalls von 25° bezogen. Die spezifische Leitfähigkeit wurde wie gewöhnlich mittels eines Wechselstroms bestimmt und in reziproken Ohmeinheiten berechnet.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle angeführt und durch die beigelegten Kurven graphisch erläutert.

Nr.	Gewichts-% Salpetersäure	Gewichts-% Schwefelsäure	Spez. Gewicht 25°/25°	Spezifische Leitfähigkeit
1.	100	0	1·4663	1283 .10^{-4}
2.	98·75	1·25	1·4696	1267 „
3.	97·27	2·73	1·4754	1283 „
4.	94·86	5·14	1·4871	1201 „
5.	90·00	10·00	1·5080	1109 „
6.	84·70	15·30	1·5320	1111 „
7.	79·68	20·32	1·5541	1068 „
8.	75·40	24·60	1·5754	1041 „
9.	69·81	30·19	1·6013	964 „
10.	59·91	40·09	1·6484	930·6 „
11.	50·00	50·00	1·7008	899·7 „
12.	39·25	60·75	1·7520	874·5 „
13.	30·23	69·77	1·7947	878·6 „
14.	20·07	79·93	1·8375	911·8 „
15.	10·05	89·95	1·8682	1016 „
16.	5·29	94·71	1·8596	1023 „
17.	0	100	1·8337	106·7 „

Die Änderungen der spezifischen Gewichte mit der Zusammensetzung der Gemische (Kurve I) sind ähnlich denen, welche bisher schon für Gemische mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 beobachtet wurden. Auch in diesem Falle haben wir ein Maximum für ein Gemisch von ungefähr 90 % Schwefelsäure und 10 % Salpetersäure, was am wahrscheinlichsten, wie auch früher angegeben war, dadurch erklärt werden kann, dass in Gegenwart eines so grossen Schwefelsäureüberschusses eine Dehydratation der Salpetersäure im Gemisch, unter Bildung von Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, stattfindet. Mit fallendem

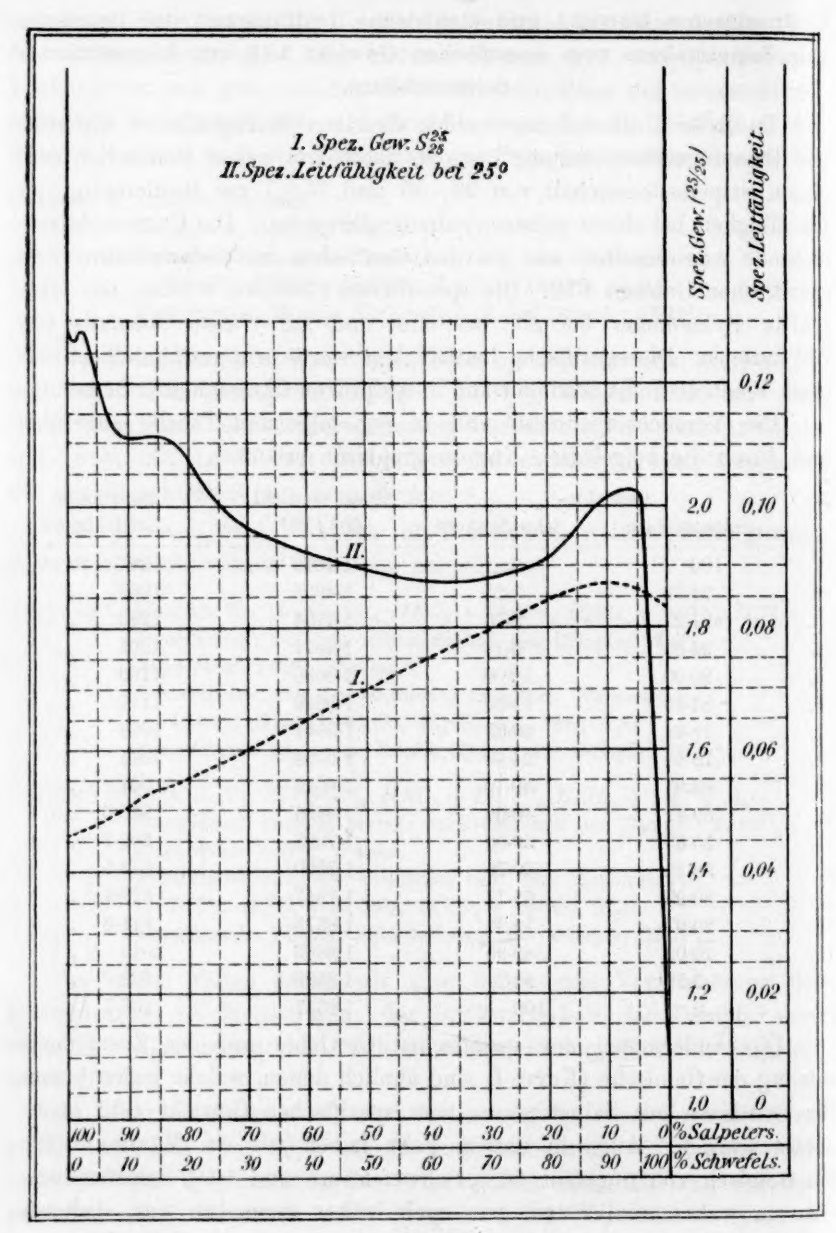


Fig. 2.

Schwefelsäuregehalt wird eine allmähliche und ziemlich regelmässige Verringerung des spezifischen Gewichts der Gemische beobachtet; bei

sehr grossem Salpetersäuregehalt sind diese Änderungen weniger regelmässig, vielleicht infolge eines Gehaltes von etwa 0·5 % Stickstoffoxyd in der Salpetersäure und der Einwirkung der anwesenden Schwefelsäure auf dasselbe.

Die Kurve II, welche die Änderungen der Leitfähigkeit der Gemische darstellt, ist ziemlich kompliziert, was sich selbstverständlich dadurch erklären lässt, dass die Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 gegen 15 % Wasser enthält, und wir es in diesem Falle mit der Leitfähigkeit in einem dreifachen System von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser zu tun haben. Aus diesem Grunde ist es auch schwer, aus den erhaltenen Resultaten irgend welche Schlüsse über die Natur der entsprechenden Gemische zu ziehen. Dessen ungeachtet ist dabei folgendes zu erwähnen.

Erstens zeigt uns die Kurve, dass ein sehr geringer (5 %) Salpetersäurezusatz die Leitfähigkeit der Schwefelsäure um das Zehnfache vergrössert, wie es auch für Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 beobachtet wurde; in diesem Falle, für Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48, ist aber dieses Leitfähigkeitsmaximum ein wenig nach rechts verschoben, was natürlich dadurch zu erklären ist, dass die Leitfähigkeit der Schwefelsäure schon durch einen geringen Wasserzusatz stark vergrössert wird[1]; der Wassergehalt in diesen Gemischen stammt zum Teil vom Wassergehalt der angewandten Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48, zum Teil aber von dem Dehydratationsprozess der Salpetersäure. Der gesamte Wassergehalt dieses Ursprungs in einem Gemisch mit 5 % Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 beträgt gegen 1·5 %.

Zweitens zeigt die Leitfähigkeitskurve ein Minimum (gegen 875.10^{-4}) für ein Gemisch von 65 % Schwefelsäure und 35 % Salpetersäure. Interessant ist dabei die Tatsache, dass auch bei der Untersuchung des Dampfdruckes in denselben Grenzen der Zusammensetzung der Gemische das Eintreten des Dehydratationsprozesses bemerkt wurde, welcher nachher mit steigendem Schwefelsäuregehalt immer mehr zunahm. Annähernd dieselbe Zusammensetzung hat auch das Säuregemisch, welches zur Darstellung hoch nitrierter Zellulose am meisten geeignet ist.

Ein geringer Sprung in der Leitfähigkeit der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 infolge des Zusatzes von gegen 1 % Schwefelsäure ist wahrscheinlich durch die gegenseitige Wirkung der Stickstoffoxyde mit Schwefelsäure, wie es auch für Gemische mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 beobachtet wurde, zu erklären.

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 156.

4. Die Anwendung der Salpeterschwefelsäuregemische zum Nitrieren der Zellulose.

Trotz des umfassenden Versuchsmaterials über das Nitrieren der Zellulose in der Fachliteratur, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, irgend welche theoretischen Schlussfolgerungen über den Einfluss der Zusammensetzung der Säuregemische auf den Gang der Nitrierung zu ziehen. Zwar gibt es verschiedene Formeln und empirische Regeln zur Bereitung der Säuregemische bei der Darstellung von Nitrozellulose verschiedener Zusammensetzung; es fehlt aber bis jetzt jede Erklärung dieser Regeln vom chemischen Standpunkt aus. Indessen ist diese Frage von grosser praktischer Bedeutung und bildet die Grundlage der Fabrikation verschiedener Arten von Nitrozellulose. Ohne auf die ausführliche Besprechung dieser Frage einzugehen, halte ich es für möglich, auf Grund der in dieser Arbeit erhaltenen Resultate einige Betrachtungen mitzuteilen, und den Weg anzudeuten, auf dem man, wie es mir scheint, zu gewissen theoretischen Schlüssen mit der Zeit gelangen kann.

Der ganze Verlauf des Nitrierungsprozesses hängt von dem gegenseitigen Verhältnis von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser im Nitrierungsgemisch in dem Momente ab, wo die Reaktion ihre Grenze erreicht, weshalb es auch bei der Berechnung der Zusammensetzung der Gemische von Wichtigkeit ist, nicht nur ihre anfängliche Konzentration zu kennen, sondern auch die Änderungen, die sie unter Einfluss des bei der Reaktion sich abscheidenden Wassers erleiden müssen. Diesen Übelstand sucht man durch Anwendung eines grossen Säureüberschusses, im Verhältnis zur nitrierten Baumwolle, zu beseitigen; bequemer erscheint es jedoch, gleich von Anfang ein Nitrationsgemisch anzuwenden, welches möglichst wenig vom Wassergehalt beeinflusst werden kann.

Was die Darstellung der höchst nitrierten Baumwolle, welche unter der allgemeinen Bezeichnung „Schiessbaumwolle“ (Pyroxylin) bekannt ist, betrifft, so gilt als das beste dabei anzuwendende Säuregemisch ein solches von einem Teile konzentrierter Salpetersäure mit drei Teilen Schwefelsäure; von Interesse ist dabei der Umstand, dass zur Darstellung hoch nitrierter Produkte vollkommen wasserfreie Säuren niemals angewandt werden, und man dem Säuregemisch eine gewisse Menge Wasser zuweilen absichtlich zugibt. Als Beispiel kann ich die Zusammensetzung der Säuregemische anführen, mit denen es Lunge und Bebie[1]) gelungen ist, Produkte der höchsten Nitrationsstufen darzustellen:

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, Nr. 21, 514.

1. $24{\cdot}95\,\%\ HNO_3 + 62{\cdot}95\,\%\ H_2SO_4 + 12{\cdot}10\,\%\ H_2O$.
   Die dargestellte Nitrozellulose enthielt $13{\cdot}73\,\%\ N$.

2. $25{\cdot}31\,\%\ HNO_3 + 63{\cdot}35\,\%\ H_2SO_4 + 11{\cdot}34\,\%\ H_2O$.
   Die dargestellte Nitrozellulose enthielt $13{\cdot}92\,\%\ N$.

Die Ergebnisse der Dampfdruckbestimmungen der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 (siehe oben) führen in der Tat zu dem Schlusse, dass Gemische dieser Art zur Darstellung höchst nitrierter Baumwolle am besten geeignet sind.

An ein Nitrationsgemisch können zwei Anforderungen gestellt werden. Erstens muss es einen Salpetersäuregehalt haben, welcher zum Erlangen der erforderlichen Reaktionsgeschwindigkeit und des erwünschten Nitrierungsgrades genügend gross ist; zweitens, muss das Gemisch, wie schon oben gesagt war, seine Eigenschaften unter Einfluss des bei der Reaktion sich abscheidenden Wassers nicht merklich ändern. Salpetersäurereiche Gemische entsprechen der ersten Forderung, haben aber den bedeutenden Nachteil, dass das sich bei der Reaktion bildende Wasser die Konzentration der Salpetersäure stark beeinträchtigt. Es muss deshalb ein Säuregemisch mit einem kleinern, als dem maximalen Dampfdruck gewählt werden, auf welches der Wasserzusatz nur eine geringe Wirkung ausüben kann; dabei aber begegnet man einem neuen Hindernisse, dass nämlich bei einem verhältnismässig grossen Schwefelsäuregehalt eine Dehydratation die Salpetersäure allmählich eintritt. Welche Wirkung bei der Nitrierung das Salpetersäureanhydrid ausüben kann, ist bis jetzt ganz unbekannt, die Konzentration der Salpetersäure aber wird infolge der Dehydratation jedenfalls kleiner, und um dieselbe auf der ursprünglichen Höhe zu erhalten, muss dem Gemisch eine entsprechende Menge Wasser zugefügt werden.

Was die oben angeführten Ergebnisse über den Einfluss des Wassers auf Gemische verschiedener Zusammensetzung betrifft, so ist vor allem das Gemisch Nr. 9, bestehend aus 30·23 % Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 und 69·77 % Schwefelsäure, zu berücksichtigen. Dieses Gemisch ist noch ziemlich reich an Salpetersäure und dabei in bezug auf Wasser sehr beständig, da ein Wasserzusatz bis 10 % noch keinen Einfluss auf dasselbe ausübt. Übrigens muss bemerkt werden, dass der Zusatz der ersten 5 % Wasser den Dampfdruck des Gemisches erhöht, und dass folglich im ursprünglichen Gemisch eine gewisse Dehydratation der Salpetersäure stattgefunden hatte, weshalb ich auch, von den oben angeführten Betrachtungen ausgehend, dieses Gemisch Nr. 9 mit Zusatz von gegen 5 % Wasser als das zur Darstellung von hoch nitrierter Baumwolle am meisten geeignete Gemisch ansehen möchte.

Seine Zusammensetzung:

$$24{\cdot}29\,\%\,HNO_3 + 65{\cdot}80\,\%\,H_2SO_4 + 9{\cdot}91\,\%\,H_2O$$

steht derjenigen der Gemische sehr nahe, welche Lunge und Bebie zur Darstellung ihrer hoch nitrierten Baumwolle benutzt hatten. Möglich, dass man die angeführte Zusammensetzung nach der einen oder andern Seite etwas wird verschieben müssen; von Wichtigkeit ist es jedenfalls, die Grenzen anzugeben, in denen dieses Gemisch zu suchen ist. Überhaupt bin ich der Meinung, dass Gemische von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 mit einem Gehalt von 65—75% Schwefelsäure und einem entsprechenden Wasserzusatz zur Darstellung von hoch nitrierter Schiessbaumwolle am besten geeignet sind.

Bei geringen Abweichungen von diesen Gemischen nach beiden Seiten kann man die Bildung von Nitroprodukten mit noch höherm Stickstoffgehalt, welche nach ihren Eigenschaften der unlöslichen Schiessbaumwolle ähnlich sein werden, erwarten, und selbstverständlich wird man durch eine geeignete Wahl der Gemische jedes Nitrationsprodukt nach Belieben mittels wenigstens zweier verschiedener Säuregemische darstellen können, die sich durch ihren Salpetersäuregehalt voneinander scharf unterscheiden. Das ist unter anderm an folgendem Beispiele, aus der Arbeit von Lunge und Bebie, zu ersehen. Eine und dieselbe Schiessbaumwolle, mit einem Stickstoffgehalt von 13·21%, wurde von ihnen mittels der folgenden zwei Gemische dargestellt:

1. $21{\cdot}91\%\ HNO_3 + 62{\cdot}18\%\ H_2SO_4 + 15{\cdot}91\%\ H_2O$.
2. $46{\cdot}01\%\ HNO_3 + 42{\cdot}61\%\ H_2SO_4 + 11{\cdot}38\%\ H_2O$.

Trotz der vollkommenen Identität des erhaltenen Produktes muss man vom theoretischen Standpunkt dem ersten dieser Säuregemische, mit geringerm Salpetersäuregehalt, den Vorzug geben, da man von demselben eine grössere Beständigkeit gegen das beim Nitrieren sich bildende Wasser und auch eine grössere Homogenität des Produkts erwarten kann. In praktischer Hinsicht sind diese salpetersäurearmen Gemische natürlich ebenfalls vorteilhafter, da sie schwächere Salpetersäure erfordern. Anderseits aber sind die Grenzen der Zusammensetzung der Säuregemische nach dieser Seite hin ziemlich eng, da mit Abnahme der Konzentration der Salpetersäure der Dampfdruck rasch fällt, und ziemlich bald die Grenze erreicht wird, bei der die Nitrationsfähigkeit äusserst gering wird. Die Arbeit von Lunge und Bebie enthält eine Anzahl Versuche, aus denen zu ersehen ist, dass sogar bei einem Salpetersäuregehalt von gegen 19% noch eine Schiessbaumwolle mit 13·2% Stickstoffgehalt erhalten wird.

Eine Änderung der Zusammensetzung der Säuregemische nach der andern Seite hin, d. h. eine Vergrösserung des Salpetersäuregehalts erfordert zugleich auch eine entsprechende Verringerung des Gehalts an Wasser, da das letztere auf diese Gemische bedeutend stärker einwirkt und ihre Nitrierungsfähigkeit verringert; ausserdem ist ein weniger homogenes Produkt zu erwarten, da es ziemlich schwer ist, das Säuregemisch in allen seinen Teilen während der Dauer des Versuches homogen zu erhalten.

Zur Prüfung dieser Schlussfolgerungen wird augenblicklich eine Reihe von Versuchen der Nitrierung von Baumwolle mit den Säuregemischen ausgeführt, welche zu den Dampfdruckbestimmungen benutzt waren; ausserdem führe ich an dieser Stelle die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen von Lunge und Bebie an, mit Angabe der Zusammensetzung der von ihnen zur Darstellung hoch nitrierter Schiessbaumwolle benutzten Säuregemische:

%-Gehalt der Säuren in den Gemischen			%-Gehalt des Stickstoffs in dem Produkte
HNO_3	H_2SO_4	H_2O	
46·01	42·61	11·38	13·21
30·06	54·92	15·02	13·45
27·43	60·00	12·57	13·62
25·31	63·35	11·34	13·92
24·95	62·95	12·10	13·83
20·49	68·30	11·20	13·61
19·37	67·43	13·20	13·25

Die Änderungen des Stickstoffgehalts der Produkte sind ziemlich regelmässig, und wenn man aus dem am meisten geeigneten Gemisch mit gegen 25% HNO_3 ausgeht, ist eine Verringerung des Stickstoffgehalts der Produkte nach beiden Seiten zu bemerken.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung kann man folgenderweise zusammenfassen:

Die Ansicht, dass die Schwefelsäure in den Säuregemischen ein Mittel ist, das sich beim Nitrieren bildende Wasser zu binden, wird bestätigt.

Bei einem verhältnismässig grossen Schwefelsäuregehalt muss in das Nitrationsgemisch eine entsprechende Menge Wasser eingeführt werden, um der Dehydratation der Salpetersäure und der Bildung von Salpetersäureanhydrid vorzubeugen.

Ein Nitrationsprodukt von beliebigem Stickstoffgehalt kann mittels einer ganzen Reihe von Säuregemischen verschiedener Zusammensetzung

bereitet werden, wobei jedoch das Verhältnis von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser derart gewählt werden muss, dass in den Säuregemischen derselbe Gleichgewichtszustand in bezug auf die Volumenkonzentration der Salpetersäure stattfindet, und eine genügende Beständigkeit gegen den Einfluss des Wassers auf das Gemisch erzielt wird.

Die Untersuchung wird in bezug auf Säuregemische, welche Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 enthalten und zur Darstellung weniger hoch nitrierter Baumwolle angewandt werden, fortgesetzt.

St. Petersburg, Artillerie-Akademie, Chemisches Laboratorium.

Referate.

127. Die durchdringenden Radiumstrahlen von J. A. McClelland (Phil. Mag. [6] 8, 67—77. 1904). Wegen der Schwierigkeit, zu entscheiden, ob die von Radium ausgesendete γ-Strahlung elektromagnetische Pulse, wie die Röntgenstrahlen, oder aber ein Flug von geladenen Partikelchen ist, hat der Verf. weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage unternommen. Als Resultat findet er, dass die Ladung der γ-Strahlen, wenn überhaupt vorhanden, nicht mehr als 1—2% der negativen Elektrizität der von demselben Radium gelieferten β-Strahlen beträgt.

Der Verf. hat ferner die Absorption der γ-Strahlen durch Platin, Quecksilber, Blei, Zink, Aluminium, Glas und Wasser gemessen. Der Absorptionskoeffizient nimmt in der obigen Reihe ab. Für die dichtern Substanzen nimmt der Absorptionskoeffizient mit der Dicke der schon durchdrungenen Substanz ab; bei den leichtern Substanzen aber beobachtet man keine ausgeprägte Änderung. Das Verhältnis Absorptionskoeffizient durch Dichte der Stoffe ist für kleine Schichten nicht konstant, wohl aber für grössere Schichtdicken. Ähnliche Verhältnisse sind von Eve (Nature, den 10. März 1904) für die Röntgenstrahlen gefunden worden. Es wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die γ-Strahlen den Röntgenstrahlen ähnlich sind. *Alex. Findlay.*

---

128. Die Geschwindigkeit des Abklingens der Thoremanation von C. Le Rossignol und C. T. Gimingham (Phil. Mag. [6] 8, 107—110. 1904). Die Verff. haben die Zeit bestimmt, in der die Aktivität der Thoremanation auf ihren halben Wert sinkt, und sie zu 51·2 Sekunden gefunden (Rutherford fand 60 Sekunden). *Alex. Findlay.*

---

129. Über das Atomgewicht des Radiums und Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente und ihren Spektren von W. M. Watts (Phil. Mag. [6] 8, 279—284. 1904). Der Verf. widerlegt die von Runge (50, 498) gegen die vom Verf. aufgestellten Beziehungen (48, 250) erhobenen Einwände.

Alex. Findlay.

---

130. Über die Kompressibilitäten von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd zwischen einer und einer halben Atmosphäre Druck, und die Atomgewichte der betreffenden Elemente. Vorläufige Mitteilung von Lord Rayleigh (Proc. Roy. Soc. 73, 153—154. 1904). Bei Temperaturen zwischen 10 und 15° hat Verf. folgende Werte für den Quotienten pv bei einer halben, dividiert Atmosphäre durch pv unter einer Atmosphäre Druck gefunden: Sauerstoff 1·00040, Wasserstoff 0·99976, Stickstoff 1·00017, Kohlenoxyd 1·00028 (nach dem Boyleschen Gesetz sollte der Wert des Quotienten gleich Eins sein), wenn man p in Atmosphären misst und annimmt, dass die Gleichung einer Isotherme unter kleinen

Drucken die Form hat $pv = PV(1 + ap)$, wo PV den Wert im Zustande unendlicher Ausdehnung bedeutet, so ist $a = 2(1 - B)$. Mittels dieser Beziehung kann man die bei Atmosphärendruck gemessenen Dichten auf den Wert bei unendlicher Ausdehnung, für welchen Zustand ja allein das Avogadrosche Gesetz gilt, reduzieren. Auf diese Weise erhält Verf. folgende, auf $O = 16$ (unter Atmosphärendruck) bezogene Dichten:

	Atmosphärendruck	Unter sehr kleinem Druck
Wasserstoff	1·0075	1·0088
Stickstoff	14·003	14·009
Kohlenoxyd	14·00	14·003

Der Verf. weist auf den für Stickstoff erhaltenen Wert hin und glaubt, dass, wenn die Avogadrosche Regel strenge Gültigkeit besitzt, das von Stas gefundene Atomgewicht des Stickstoffs (14·05) unmöglich richtig sein kann. Aus dem Molekulargewicht des CO berechnet sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12·006. *Alex. Findlay.*

---

131. Physikalische Konstanten bei niedrigen Temperaturen. 1. Die Dichten von festem Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff usw. von J. Dewar (Proc. Roy. Soc. **73**, 251—261. 1904). Der Verf. hat die Dichten obengenannter Stoffe im flüssigen und festen Zustande bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die benutzten Temperaturen waren: Siedepunkt des Sauerstoffs (90·5° A), Siedepunkt des Stickstoffs (77·5°), Schmelzpunkt des Stickstoffs (62·5°), Siedepunkt des Wasserstoffs (20·5°); Wasserstoff unter 76 mm Druck (14·7°), Temperatur des festen Wasserstoffs unter 10 mm Druck (13·1°). Die Methode bestand in der Messung des Volumens der Gase, welches in eine Kugel von bekanntem Inhalt bei bestimmter Temperatur eingesaugt wird. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

	Temperatur	Dichte
Sauerstoff (flüssig)	— 182·5	1·1181
„	— 195·5	1·1700
„	— 210·5	1·2386
(fest)	— 252·5	1·4256
Stickstoff (flüssig)	— 195·5	0·8042
„	— 210·5	0·8792
(fest)	— 252·5	1·0265
Wasserstoff (flüssig)	— 252·5	0·0700
„	— 258·29	0·0754
(fest)	— 259·9	0·0763

Die für den flüssigen Sauerstoff erhaltenen Zahlen scheinen etwas zu klein zu sein. Frühere Messungen der Dichte bei seinem Siedepunkt ergaben 1·138. Der Matthiassche Durchmesser für Sauerstoff ist $d = 0{\cdot}7543 - 0{\cdot}002023\,t$; der für Stickstoff $d = 0{\cdot}5492 - 0{\cdot}00175\,t$; der für Wasserstoff $d = 0{\cdot}04136 - 0{\cdot}000247\,t$. Aus der letzten berechnen sich folgende kritische Dichten für verschiedene kritische Temperaturen:

t_c	d_c
28°	0·03444
29	0·03420
30	0·03395

d_c	d_c
31	0·03370
32	0·03346
33	0·03321
34	0·03296

Die Zahl für die kritische Dichte bei 33° stimmt sehr gut mit der von Berthelot berechneten überein. Die molekularen Volumina bei dem absoluten Nullpunkt berechnen sich zu $O = 21·21$. $N = 25·49$. $H = 24·18$.

Der Verf. weist darauf hin, dass der Wasserstoff in mancher Beziehung von dem Verhalten anderer Gase abweicht. *Alex. Findlay.*

---

132. **Die Kompressibilität von festen Stoffen** von J. Y. Buchanan (Proc. Roy. Soc. **73**, 296—310. 1904). Der Verf. hat die Kompressibilitäten von verschiedenen Stoffen im festen Zustande bestimmt mittels einer Methode, deren Prinzip das folgende ist: wird ein drahtförmiges Stück der Substanz an einem Ende eines Glasrohrs eingeschmolzen und das andere Ende des Rohres alsdann zugeschmolzen, so gibt die Bewegung des Drahtendes, wenn der Apparat einem erhöhten Drucke ausgesetzt wird, die relative Kompressibilität der eingeschlossenen Substanz.

Folgende Daten sind von dem Verf. erhalten worden.

	Dichte	Kompressibilität	
		lineare	kubische
Platin	21·5	0·1835	0·5505
Gold	19·3	0·260	0·780
Kupfer	8·9	0·288	0·864
Aluminium	2·6	0·558	0·1674
Magnesium	1·75	1·054	3·162
Quecksilber	13·6	1·33	3·99
Glas	—	0·973	2·92
„	2·968	1·02	3·06
„ (deutsches)	2·494	0·846	2·54

Alex. Findlay.

---

133. **Eine Methode, hohe osmotische Drucke direkt zu messen** von dem Earl of Berkeley und E. G. J. Hartley (Proc. Roy. Soc. **73**, 436—443. 1904). Die Verff. beschreiben einen Apparat zur direkten Messung des osmotischen Druckes. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer Puckallschen Röhre, in deren Poren die Kupferferrocyanidmembran gebildet wird. Die Röhre wird mit Wasser gefüllt und mit einer Kapillare in Verbindung gesetzt. Das mit Wasser gefüllte Rohr wird von einem weitern Rohre umgeben, das mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt wird. Man ermittelt nun den Druck, dem die Lösung ausgesetzt werden muss, um den Durchgang des Wassers durch die semipermeable Membran zu verhindern. Dieser Punkt wird durch die Bewegung des Wassers in der Kapillare angezeigt.

Folgende sind die für Zuckerlösungen gemessenen Drucke.

g pro Liter	Druck gemessen	Nach dem Boyleschen Gesetz ber.
120·7	9·5 Atm.	8·4 Atm.
180·0	14·4 „	12·5 „
240·0	21·3 „	16·7 „
360·0	37·0 „	25·1 „
420·0	43·0 „	29·2 „

Alex. Findlay.

---

134. Über die verflüssigten Hydride des Phosphors, Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel. I. von D. McIntosh und B. D. Steele (Proc. Roy. Soc. **73**, 450—453. 1904). Die Verff. haben folgende Daten ermittelt:

1. Dampfdruckkurven.

(Nach der Methode von Travers, Senter und Jacquerod).

HCl		*HBr*		*HJ*		H_2S		H_3P	
T	*P*	*T*	*P*	*T*	*P*	*T*	*P*	*T*	*P*
— 109·9	141·0	— 104·2	96·0	— 77·9	74·0	— 84·0	193·0	— 105·9	237·0
— 104·5	198·0	— 100·7	142·0	— 73·5	92·0	— 81·7	220·0	— 101·2	319·0
— 101·3	245·0	— 96·3	185·0	— 68·4	126·0	— 78·4	270·0	— 97·7	393·0
— 97·2	316·0	— 92·8	214·0	— 63·5	185·5	— 75·6	314·0	— 93·1	498·0
— 92·9	430·0	— 89·3	245·0	— 59·5	224·0	— 73·3	364·0	— 88·6	644·0
— 89·8	522·0	— 87·1	284·0	— 54·8	303·5	— 71·6	400·0	— 86·6	719·0
— 85·9	648·0	— 83·0	357·0	— 51·4	369·0	— 69·1	456·0		
— 83·2	748·0	— 79·3	431·5	— 50·0	376·0	— 66·1	538·0		
— 80·5	868·0	— 76·7	501·0	— 47·7	438·0	— 62·2	676·0		
		— 74·0	575·0	— 46·1	474·0				
		— 70·7	682·0	— 43·5	530·0				
		— 68·4	775·0	— 41·7	578·0				
				— 39·4	644·0				
				— 36·9	713·0				
				— 35·9	769·0				

Die Schmelz- und Siedepunkte sind:

	HCl	*HBr*	*HJ*	H_2S	H_3P
Schmelzpunkt	—	— 86·0	— 50·8	—	—
Siedepunkt	— 82·9	— 68·7	— 35·7	— 60·1	— 86·2

2. Molekulare Oberflächenenergie.

HCl		*HBr*		*HJ*		H_2S		H_3P	
T	$\lambda(MV)^{2/3}$	*T*	$\lambda(MV)^{2/3}$	*T*	$\lambda(MV)^{2/3}$	*T*	$\lambda(MV)^{2/3}$	*T*	$\lambda(MV)^{2/3}$
163·1	263·7	181·9	330·1	225·3	367·0	189·1	349·5	167·1	287·2
168·5	255·9	184·8	325·6	227·1	362·8	191·3	345·3	171·8	279·6
171·8	250·8	186·1	320·1	229·3	358·5	194·6	338·0	175·4	273·4
175·8	244·8	188·9	314·6	230·9	355·3	197·4	334·1	179·9	265·4
180·1	239·0	193·4	307·3	232·9	351·0	199·7	328·3		
183·2	233·6	195·3	299·6	235·0	348·0	201·5	326·6		
187·2	229·3	198·2	294·8	236·5	344·6	203·9	324·7		
189·9	223·6	200·5	292·2			206·9	316·7		
192·6	221·0	203·9	283·8			210·8	308·6		

	HCl	*HBr*	*HJ*	H_2S	H_3P
$d\lambda(MV)^{2/3}/dT$	1·47	2·03	1·99	1·91	1·70
Associationsfaktor	1·5	1·0	1·0	1·1	1·4

3. Innere Reibung.
(Mit derjenigen des Wassers, bzw. 22° verglichen)

HCl		*HBr*		*HJ*		H_2S	
T	η	*T*	η	*T*	η	*T*	η
160·8	0·590	186·8	0·911	223·3	1·479	191·0	0·547
166·7	0·569	188·8	0·902	225·6	1·454	193·3	0·528
171·7	0·530	190·8	0·890	227·2	1·437	198·2	0·510
177·0	0·514	193·7	0·877	230·6	1·426	201·2	0·488
183·2	0·493	197·3	0·857	231·5	1·402	206·1	0·470
188·2	0·477	199·4	0·851	233·9	1·377	209·8	0·454
$d\eta/dT = 0·88$		$d\eta/dT = 0·57$		236·4	1·353	$d\eta/dT = 1·10$	
				$d\eta/dT = 0·70$			

Alex. Findlay.

---

135. Über die verflüssigten Hydride des Phosphors, Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel. II. von E. H. Archibald und D. McIntosh (Proc. Roy. Soc. **73**, 454—455. 1904). Die Verff. finden, dass Metallsalze bis auf Spuren in obigen Flüssigkeiten unlöslich sind; dagegen sind es viele organische Substanzen, z. B. Aminsalze, Säureamide, einige Alkaloide, Alkohole, Äther, Ketone, Phenole, Säuren und Ester. Jedesmal, wenn eine leitende Lösung erhalten wurde, enthielt die gelöste Substanz ein Element mit variierender Valenz. Das molekulare Leitvermögen nahm in allen Fällen mit der Konzentration enorm zu. Folgende Tabelle enthält die Resultate einiger Messungen, wo *C* die Konzentration in Molen pro Liter bedeutet, und das Leitvermögen in reziproken Ohms $\times 10^{-6}$ ausgedrückt wird.

Substanz	Lösungsmittel	*C*	Leitvermögen
Acetamid	*HBr*	0·011	65·2
„	„	0·713	3155·0
Acetonitril	*HCl*	0·0463	1512·0
„	„	1·232	9636·0
Äthyloxyd	*HJ*	0·10	19·5
„	„	1·14	2208·0
Triäthylammoniumchlorid	H_2S	0·014	117·0
„	„	0·401	1580·0

Die Versuche werden fortgesetzt. *Alex. Findlay.*

---

136. Das Spektrum der Radiumemanation von Sir W. Ramsay und J. N. Collie (Proc. Roy. Soc. **73**, 470—476. 1904). Trotz der kurzen Lebensdauer der Radiumemanation ist es doch den Verff. gelungen, das Spektrum der Emanation mit leidlicher Vollständigkeit und mit einer Genauigkeit von etwa fünf Ångströmeinheiten aufzuzeichnen. Folgendes sind die beobachteten Linien.

Wellenlänge	Bemerkungen
6350	schwach
5975	„
5955	„
5890	„

Wellenlänge	Bemerkungen
5854	schwach
5725	ziemlich stark
5686	schwach
5595	stark und dauernd
5580	schwach
5430	"
5393	"
5105	stark und dauernd
4985	" " "
4966	stark aber flüchtig
4640	flüchtig; wahrscheinlich 4650 und 4630, die früher als starke Linien beobachtet wurden.

Einige der oben angegebenen Linien sind schon früher von Ramsay und Soddy beobachtet worden, und 5595 ist von Pickering im Blitzspektrum beobachtet worden.

Der Bequemlichkeit des Ausdrucks wegen schlagen die Verff. vor, die Emanation des Radiums vorläufig mit dem Namen „Exradio" zu belegen.

Alex. Findlay.

---

137. Studien über Enzymwirkung. II. Die Geschwindigkeit der durch zuckerspaltende Enzyme bewirkten Veränderung und ihre Beziehung zu dem Massenwirkungsgesetz von E. F. Armstrong. **III. Der Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Geschwindigkeit der durch zuckerspaltende Enzyme bewirkten Veränderung** von E. F. Armstrong. **IV. Die zuckerspaltende Wirkung der Säuren im Vergleich mit der der Enzyme** von E. F. Armstrong und R. J. Caldwell (Proc. Roy. Soc. **73**, 500–537. 1904). Der erstgenannte Verf. hat die Hydrolyse von Laktose durch Laktase und Emulsin, und von Maltose durch Maltase studiert, wobei er besondere Sorgfalt darauf verwendete, Enzymlösungen von gleichem Wirkungsgrade zu erhalten. Die Befunde anderer, auf diesem Gebiete arbeitender Forscher werden bestätigt und erweitert. Der Verf. unterscheidet zwei Stadien im Verlauf der Hydrolyse, und zwar ein erstes, während dessen die Veränderung eine lineare Funktion der Zeit ist; und ein zweites, während dessen die Veränderung mit einer andern Geschwindigkeit verläuft. Er nimmt an, dass der Hydrolyt sich mit dem Enzym verbindet, und dass die aktive Masse des Zuckers gleich der Konzentration dieser Verbindung ist. Es sind dann vier Fälle zu unterscheiden: 1. der Fall, wo die Enzymmenge relativ klein ist; 2. wo die Enzymmenge relativ gross ist; 3. wo die Enzymmenge während der Reaktion abnimmt; 4. wo die Zuckermenge variiert wird. Im ersten Falle kann man annehmen, dass das Enzym in der Gegenwart von genügend vielem Zucker sein wird, um die maximale Anzahl der aktiven Verbindungen zu ergeben, so dass die Reaktion eine lineare Funktion der Zeit sein wird. Nachdem die Zuckermenge abgenommen hat, wird dies nicht mehr der Fall sein, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird nunmehr eine logarithmische Funktion der Zeit sein. Im zweiten Falle wird das erste Stadium sich der Beobachtung entziehen. Die verzögernde Wirkung der Reaktionsprodukte wird dadurch in Rechnung gebracht, dass der Verf. annimmt, es werde ein Teil des Enzyms durch diese Produkte fortgenommen.

In der zweiten der oben angegebenen Mitteilungen werden die Beziehungen zwischen der Wirkung der Enzyme und der Konfiguration des Hydrolyts studiert und eine nahe Verwandtschaft der beiden Faktoren konstatiert.

In der letzten Mitteilung geben die Verff. die Resultate ihrer Versuche über die Hydrolyse von verschiedenen Zuckerarten durch Säuren. Die Lösungen enthielten etwa 18 % Zucker. Es wurde gefunden, dass die Reaktionsprodukte eine beschleunigende Wirkung auf die Hydrolyse ausüben. Bei der Hydrolyse von Laktose, Maltose und Rohrzucker ist der Wert der Konstanten bei 60·1°, resp. 3·53, 4·49 und 4378·0. Für die Änderung der Konstanten mit der Konzentration des Zuckers stellen die Verff. die Formel $K = 2{\cdot}27\,(1 + 0{\cdot}03\,p)$ auf, wo p = Grammen in 100 ccm. Wie bei der Enzymwirkung, nehmen die Verff. auch hier an, dass die aktive Masse des Hydrolyts durch die Bildung einer Verbindung mit der Säure bedingt wird. *Alex. Findlay.*

---

138. Die Zersetzung des Ammoniaks durch die Hitze von E. P. Perman und G. A. S. Atkinson (Proc. Roy. Soc. 74, 110—117. 1904). Die Verff. haben die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Das Ammoniak wurde in einem Porzellangefäss bei konstant gehaltener Temperatur erhitzt und der durch die Zersetzung erzeugte Überdruck zu bestimmten Zeiten abgelesen. Das Volumen des Gases wurde konstant gehalten. Die Untersuchungstemperaturen variierten zwischen 677 und 1111°. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Bei einer mittlern Temperatur von 1111° wurden folgende Zahlen erhalten (p_1 = Druck des Ammoniaks zur Zeit t, P = Gesamtdruck zu derselben Zeit, p_0 = dem anfänglichen Druck des Ammoniaks).

Zeit in Minuten	Gesamtdruck (P) in mm	$2p_0 - P$	dp_1/dt
0	1047·4	330·1	—
2	1140·7	236·8	39·2
4	1204·3	173·2	27·4
6	1250·4	127.1	20·6
8	1286·8	90·7	15·5
10	1312·3	65·2	11·4
12	1332·5	45·0	8·35
14	1345·7	31·8	6·0
16	1356·4	21·1	4·2
18	1362·6	14·9	2·7
20	1367·1	10·4	2·35
22	1372·0	5·5	—
32	1377·5	—	—
42	1377·5	—	—

Die Reaktion verläuft im wesentlichen monomolekular, und die Geschwindigkeit wird durch Spuren von Quecksilber, Eisen und Platin erhöht. Bei niedern Temperaturen sind die Resultate etwas abweichend. Die Verff. glauben, aus ihren Resultaten schliessen zu dürfen, dass die Zersetzung des Ammoniaks eine vollständige ist, oder wenigstens, dass die unzersetzte Menge eine sehr geringe ist. *Alex. Findlay.*

---

139. Enzymwirkung in seiner Beziehung zu der Gültigkeit der Ionenhypothese und den Phänomenen der Lebensänderungen von H. E. Armstrong (Proc. Roy. Soc. **73**, 537—542. 1904). In dieser Mitteilung diskutiert der Verf. das Problem der chemischen Änderungen, insbesondere unter dem Einfluss der Enzyme. Die von E. F. Armstrong erhaltenen Resultate (siehe Referat 137) sollen die vom Verf. vor vielen Jahren ausgesprochene Ansicht, dass die Association der Hauptfaktor in chemischen Reaktionen ist, bestätigen. *Alex. Findlay.*

---

140. Das Nephelometer, ein Instrument zur Erkennung und Bestimmung opaleszierender Niederschläge von Th. W. Richards und R. Cl. Wells (Chem. Journ. **31**, 235—243. 1904). Die Verff. geben eine ausführliche Beschreibung einer verbesserten Form des schon früher (Proc. of Am. Acad. **30**, 385. 1894) von Richards beschriebenen Nephelometers. Die wesentliche Veränderung des Apparats besteht darin, dass durch ein verstellbares System von zwei dünnen (15°) Prismen in das Gesichtsfeld zwei halbkreisförmige aneinanderstossende und durch eine Linie getrennte Bilder gebracht werden, wodurch die Leichtigkeit und Sicherheit der Beobachtung erheblich gesteigert wird. Die mitgeteilten Versuche mit bekannten Mengen von $AgCl$, welche mit drei Paaren von Röhren gemacht wurden, lassen erkennen, dass der konstante Fehler nicht grösser als 1% ist. Es wird ferner durch Versuche belegt, dass sich sehr kleine Mengen von Silberchlorid (1—2 mg) durch Vergleich mit einer trüben Flüssigkeit von bekanntem Gehalt an $AgCl$ bestimmen lassen, wenn die Fällungen unter gleichen Bedingungen erzeugt, und wenn nach einer voraufgehenden approximativen Messung Lösungen von möglichst gleicher Trübung verglichen werden. *W. Böttger.*

---

141. Über die Einwirkung einer Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Benzol auf trockenes Zink von K. G. Falk und C. E. Waters (Am. Chem. Journ. **31**, 398—410. 1904). Die Verff. haben — jeder einzeln — diese schon früher (diese Zeitschr. **41**, 1; Proc. Amer. Ch. Soc. 273. 1902) von Kahlenberg studierte Reaktion untersucht, da sie annahmen, dass von diesem Forscher die Feuchtigkeit nicht in hinreichendem Masse ferngehalten worden ist.

Aus den Versuchen von Falk ergibt sich, dass Zink sich nur sehr langsam in einer benzolischen Lösung von HCl löst, so dass die entwickelte Gasmenge nur nach längerer Zeit bestimmt werden kann. Das Zink ist dann mit einer Schicht von Chlorid bedeckt, die offenbar die weitere Einwirkung des Chlorwasserstoffs erheblich verlangsamt. Die Einwirkung scheint rascher aufzuhören, wenn sich die schützende Schicht von Chlorid rascher bildet, d. h. in Gegenwart von etwas Wasser.

Waters hat bei seinen Versuchen im besondern noch den von Falk übersehenen Umstand in Betracht gezogen, dass sich beim Erhitzen des Zinks (zur Beseitigung von Feuchtigkeit) Oxyd bildet. Das Ergebnis verschiedener Versuche ist, dass Zink sich rascher als bei den obigen Versuchen auflöst. Die Einwirkung ist nach einer Stunde beendet, die Oberfläche des Zinks war etwas dunkler geworden und liess nicht den von Patten beobachteten weissen Überzug erkennen. Die technischen Einzelheiten der Versuche müssen hier übergangen werden.

W. Böttger.

---

142. Untersuchung der Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmessungen von Julius Stieglitz und Ira H. Derby (Am. Chem. Journ. **31**, 449—458. 1904). Durch diese Untersuchung soll entschieden werden, mit welchem Werte für das molekulare Leitvermögen für Salzsäure mit Hilfe der bekannten Walkerschen Gleichung (diese Zeitschr. **4**, 319. 1893) zur Bestimmung des Hydrolysegrades von Hydrochloriden der richtigste Wert erhalten wird. Die Versuche wurden mit $^1/_{32}$-n. Salzsäure und $^1/_{32}$-norm. Kaliumchlorid gemacht, die in verschiedenen Verhältnissen vermischt wurden. Es ergab sich, dass der gefundene Gehalt an Salzsäure mit dem angewendeten am besten übereinstimmt, wenn der dem Gesamtgehalt an Elektrolyt entsprechende Wert für das Leitvermögen der Salzsäure (wie es Walker vorschlägt) der Rechnung zugrunde gelegt wird. Die Abweichungen sind, wie zu erwarten, für grosse Gehalte an Säure kleiner als für kleinere Konzentrationen. Es werden ferner die Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, bei denen eine in bezug auf *HCl* und *KCl* $^1/_{32}$-norm. Lösung das eine Mal mit $^1/_{32}$-norm. *KCl*, das andere Mal mit $^1/_{32}$-norm. *HCl* verdünnt wurde. Endlich wurden Gemische von Anilin mit grossen oder kleinen Überschüssen von Salzsäure auf dieselbe Weise analysiert. In diesem Falle stimmen die gefundenen Werte recht befriedigend mit denen überein, die mit Hilfe der Hydrolysenkonstante des Anilinhydrochlorids berechnet wurden. Diese Untersuchung soll die Grundlage bilden für die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Zusammensetzung von Lösungen, deren Zusammensetzung sich rasch unter Bildung von Säure ändert (siehe folgendes Referat), ferner zur Bestimmung der Affinitätskonstanten instabiler schwacher Basen.

W. Böttger.

---

143. Die molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylcarbonaten von J. Stieglitz und H. F. Upson (Am. Chem. Soc. **31**, 458—502. 1904). In dieser Abhandlung wird unter Verwertung physikalisch-chemischer Hilfsmittel in scharfsinniger Weise ein Problem der organischen Chemie behandelt. *o*-Aminophenyläthylcarbonat, $NH_2.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$, lagert sich freiwillig in Oxyphenylurethan, $C_2H_5.O.CO.N.C_6H_4.OH$, um, und zwar betrifft diese Umlagerung auch die Salze, z. B. das Hydrochlorid. Die Frage ist nun, ob sich das Salz direkt umlagert (1. Annahme):

$$RO_2.CO.C_6H_4.NH_3Cl \rightarrow HO.C_6H_4.NH.CO_2R + HCl,$$

oder indirekt über die durch Hydrolyse gebildete Base (2. Annahme):

$$RO_2.CO.C_6H_4.NH_3OH \rightarrow HO.C_6H_4.NH.CO_2R + H_2O.$$

Die Entscheidung zwischen diesen beiden in Betracht gezogenen Möglichkeiten wurde durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante erbracht. Die in versuchstechnischer Hinsicht interessanten Einzelheiten der Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung der Lösung (Messung des Leitvermögens) lassen sich nicht auszugsweise mitteilen, und es muss daher dieserhalb auf das Original verwiesen werden. Von den Ergebnissen der Versuche ist hervorzuheben, dass die der ersten Annahme entsprechenden Konstanten einen ausgesprochenen Gang zeigen, während die der zweiten Annahme entsprechenden Konstanten in einem Gebiet der Umsetzung von 20—90 % recht befriedigend übereinstimmen. Damit ist also zugunsten der zweiten Annahme entschieden. Die gefundenen numerischen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Hydrolysen-konstante	Affinitäts-konstante $\times 10^{14}$	Geschwindigkeits-konstante
I.	4-Aminophenylmethylcarbonat	23200	2700	—
II.	4-Aminophenyläthylcarbonat	22050	2650	—
III.	2-Aminophenylmethylcarbonat	1040	125	0·1017
IV.	2-Aminophenyläthylcarbonat	800	96	0·0578
V.	4-Methyl-2-aminophenyläthylcarbonat	1020	1225	0·0186
VI.	5-Methyl-2-aminophenyläthylcarbonat	1800	216	0·0717
VII.	6-Methyl-2-aminophenyläthylcarbonat	880	105	0·0659

Die Werte der ersten und dritten Kolumne beziehen sich auf 0°. Da die Verff. zur Ableitung der Werte der zweiten Spalte den Wert der Dissociationskonstante des Wassers bei 25° benutzen, welcher zehnmal so gross ist wie der für 0°, so sind diese Zahlen um eine Dezimale verkleinert worden. — Aus der Tabelle geht hervor, dass die Änderung der Affinitätskonstante und der Geschwindigkeitskonstante (k) keineswegs parallel geht. Die Geschwindigkeitskonstante wird in viel ausgesprochenerer Weise von der Änderung in der Zusammensetzung des Moleküls beeinflusst.

Im zweiten Teile der Arbeit berichten die Verff. über Versuche, die der nähern Ermittlung dieses Einflusses gewidmet sind. Da die Ausführung der Messungen infolge der geringen Löslichkeit der Verbindungen sich sehr schwierig gestaltete, haben die bisherigen Messungen nur qualitativen Charakter. Es ist ersichtlich, dass besonders der Ersatz von Wasserstoff durch Halogen in Stellung 6 die Geschwindigkeit der Umlagerung sehr erhöht. Die Einführung von Cl in die 4. Stellung verzögert die Umlagerung ebenso wie Ersatz von H durch CH_3.

W. Böttger.

---

144. Über die Dissociationskonstante des Phenolphtaleïns und die Anwendung dieses Stoffs als Indikator von H. N. McCoy (Am. Chem. Journ. 31, 503–521. 1904). Wie der Titel der Abhandlung erkennen lässt, hatte sich der Verf. die Aufgabe gestellt, die Dissociationsverhältnisse des Phenolphtaleïns zu ermitteln. Es wurde zu diesem Zwecke zunächst die Hydrolysenkonstante des NH_4-Salzes vom Phenolphtaleïn bestimmt, indem die Farbe von Lösungen, die bestimmte Konzentrationen von NH_3, NH_4Cl (also bekannte Konzentrationen von OH') und Phenolphtaleïn enthielten, mit der Farbe bekannter Konzentrationen des Na-Salzes verglichen wurde. Durch Anwendung eines Überschusses von $^1/_{100}$-norm. $NaOH$ war die Hydrolyse des Na-Salzes so weit (auf 1·6 %) zurückgedrängt, dass sie vernachlässigt werden durfte. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist wegen der geringen Konzentration des Indikators, die zur Verwendung kommen konnte, naturgemäss nicht sehr gross. Der angenommene Mittelwert ist $1{\cdot}6 \times 10^{-4}$. Daraus und aus der Dissociationskonstante des Wassers ergibt sich die Dissociationskonstante des Phenolphtaleïns zu $7{\cdot}5 \times 10^{-11}$. Aus den obigen Ergebnissen wurde ferner abgeleitet, dass eine in bezug auf Phenolphtaleïn $^1/_{20000}$-norm. Lösung in bezug auf OH' mindestens 10^{-6}-norm. sein muss, um eine eben erkennbare Rotfärbung zu geben, und dass der Bruchteil einer Säure, der bei der Titration nicht neutralisiert wird durch den Ausdruck: $E_a = \frac{1{\cdot}2 \times 10^{-8}}{k_a}$ bestimmt wird, wo k_a die Dissociationskonstante der Säure ist. Man sieht also, dass Säuren

mit einer Affinitätsgrösse $1{\cdot}2\times10^{-5}$, resp. $0{\cdot}6\times10^{-5}$ mit einem Fehler von 0·1, resp. 0·2 % titriert werden können, wenn das Volumen 100 ccm beträgt. In gleicher Weise ergibt sich für Basen, dass sie die Affinitätsgrössen 10^{-3}, resp. $0{\cdot}5\times10^{-3}$ haben müssen, wenn die Base unter gleichen Bedingungen bis auf 0·1, resp. 0·2 % neutralisiert werden soll. Die weitere aus den obigen Bestimmungen abgeleitete Folgerung, dass eine $^1/_{10}$-norm. Lösung von *Na*-Acetat bei gewöhnlicher Temperatur so weitgehend hydrolysiert sein muss, dass sie Phenolphtaleïn (in $^1/_{20000}$-norm. Lösung) rötet, wurde durch einen Versuch bestätigt.

Der zweite Teil der Untersuchung betrifft das Verschwinden der roten Farbe durch Zugabe grosser Überschüsse von Alkali, was der Verf. mit der Betätigung des roten Salzes als schwache Säure in Zusammenhang bringt. Das Verhältnis der Konzentrationen der chinoiden Form (I), welcher das rote Salz entspricht, und des Laktons (II) in einer wässerigen Lösung von Phenolphtaleïn ergibt sich schätzungsweise zu 10^{-6}. Für das farblose Salz wird die Struktur (III) angenommen.

$$\text{II}\quad C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}}{>}O,\ \ C{=}(C_6H_4.OH)_2 \qquad \text{I}\quad C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{C{=}C_6H_4{=}O}},\ \ C{-}C_6H_4OH \qquad \text{III}\quad C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{COONa}{COH}},\ \ C{=}(C_6H_4ONa)_2$$

Für die Hydrolysenkonstante einer farblosen alkalischen Lösung wurde der Wert 8×10^{-3} gefunden, woraus sich die Säurekonstante des (als schwache Säure fungierenden) roten Salzes zu $1{\cdot}5\times10^{-12}$ ergibt. Die Umwandlungskonstante: farbloses Salz/rotes Salz (Pseudosäure) ist angenähert 10^{-2}. Mit Bezug auf diese Umwandlung sei noch erwähnt, dass sich der Vorgang bequem zeitlich verfolgen lässt. *W. Böttger.*

---

145. Die Hydrolyse von Äthylbutyrat durch Lipase von J. H. Kastle, M. E. Johnston und E. Elvove (Am. Chem. Journ. **31**, 521—557. 1904). Es wird zunächst gezeigt, dass sich eine klare und gelblich gefärbte Lösung von Lipase erhalten lässt, wenn ein Extrakt von frischer Schweineleber mit einem kleinen Volumen $^1/_{100}$-norm. Salzsäure behandelt wird. Es entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag, der leicht abfiltriert werden kann. Statt der Salzsäure kann mit gleich gutem Erfolge auch Buttersäure benutzt werden. Das klare Filtrat wirkt indessen nur halb so stark verseifend, wie ein nicht mit Säure behandelter Extrakt. Von den Versuchen mit der klaren Flüssigkeit sind die folgenden von Interesse. Eine Lipaselösung vermag dem Gewicht nach die 60fache Menge von Äthylbutyrat zu verseifen, wobei zu beachten ist, dass das Verhältnis eher zu niedrig ist. Denn es ist dabei die Annahme gemacht, dass der Verdampfungsrückstand der Lipaselösung reine Lipase ist. — Die Haltbarkeit einer schwach sauren Lösung ist ziemlich erheblich; in fünf Monaten betrug die Abnahme der Wirksamkeit nur 7 %. Öfteres Filtrieren durch Filtrierpapier verändert den Gehalt der Lipaselösung nicht, dagegen wird das Enzym von einem Pasteur-Chamberlandfilter vollständig zurückgehalten.

Aus den Versuchen über den zeitlichen Verlauf der Zersetzung schliessen die Verf., dass es sich um eine monomolekulare Reaktion handelt. Indessen ist hierzu zu bemerken, dass das Gesetz für Reaktionen erster Ordnung den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse doch nur angenähert darstellt. Es ist eine unverkennbare Abnahme (z. B. in einem Falle von 0·00538 auf 0·00352) der Konstanten zu be-

merken. Bei den Versuchen über den Einfluss der Temperatur ist die „Konstanz" zwar grösser, aber es ist dabei auch — und das ist sehr wesentlich — nur ein viel kleinerer Umfang der Zersetzung untersucht worden. Auch die von den Verff. gegebene Erklärung der „Störung" erscheint dem Ref. nach den mitgeteilten Versuchen nicht einwandfrei. Nach der van't Hoffschen Methode zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurden die Werte 0·99 und 0·97 erhalten. — Das Verhältnis der Konstanten für zwei nur 10° auseinander liegende Temperaturen ist zwischen 0 und 40° 1·69. Durch quantitative Versuche wurde übrigens das frühere Resultat bestätigt, dass Lipase während der Betätigung keine Änderung erfährt, so dass sie nach Neutralisation der entstandenen Säure beliebige Mengen von Ester hydrolysieren kann. Aus diesem Grunde zählen die Verff. die Lipase zu den echten Katalysatoren.

In dem Abschnitt über den Einfluss der Konzentration des Äthylbutyrats suchen die Verff. darzulegen, dass die Geschwindigkeit der Hydrolyse von der Konzentration des Butyrats unabhängig sei, und endlich werden noch vergleichende Versuche über die Wirkung von Lipase, Salzsäure und Natronlauge mitgeteilt. Aus diesen geht hervor, dass die benutzte Lipaselösung stärker wirkt als $^1/_{100}$-norm. Natronlauge und wesentlich stärker als $^1/_{150}$-norm. Salzsäure. Würde man darin eine Stütze für die Ansicht sehen, dass damit ein Argument für die basische Natur der Lipase erbracht wäre, so stünde dies mit dem Schluss über die Ordnung der Reaktion in Widerspruch. Denn die Wirkung von Natronlauge ist keine katalytische, vielmehr ist die Hydrolyse von Estern durch Basen eine Reaktion zweiter Ordnung. Auch das Ergebnis, dass die Geschwindigkeit der Hydrolyse von der Konzentration des Äthylbutyrats unabhängig sei, scheint dem Ref. nicht mit der Ansicht über die Ordnung der Reaktion vereinbar zu sein; denn wenn es als erwiesen angesehen wird, dass die Wirkung der Lipase eine katalytische ist, dann müsste die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion doch der Konzentration des Stoffs proportional sein, der bei der Reaktion eine merkliche Konzentrationsänderung erfährt, eben der Konzentration des Äthylbutyrats.

W. Böttger.

---

146. Die spezifischen Gewichte von Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid von G. B. Baxter und M. A. Hines (Am. Chem. Journ. **31**, 220—228. 1904). **II. Das spezifische Gewicht von Zinkchlorid** von G. B. Baxter und A. B. Lamb (Am. Chem. Journ. **31**, 229—235. 1904). **III. Die spezifischen Gewichte von Lithiumchlorid, -bromid und -jodid** von G. B. Baxter (Am. Chem. Journ. **31**, 558—564. 1904). Bei diesen Arbeiten wurde grosse Sorgfalt auf die Gewinnung sehr reinen Versuchsmaterials verwendet. Soweit die Herstellung wasserfreier Salze von normaler Zusammensetzung Schwierigkeiten bietet, wurde von dem Ammoniumdoppelsalz (z. B. $CdCl_2 . NH_4Cl$) ausgegangen. Dasselbe wurde in einem Strome von Chlorwasserstoff erhitzt, der Chlorwasserstoff durch Stickstoff und schliesslich durch Luft verdrängt. Die Untersuchung der auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen ergab in der Tat, dass sich kein basisches Salz gebildet hatte, und ferner, dass das Ammoniumsalz vollkommen vertrieben war. Die Bestimmungen wurden mit einer etwas modifizierten Form des von Richards benutzten Pyknometers ausgeführt, in das die in einem Schiffchen befindliche Substanz direkt eingeführt wird. Zu dem Pyknometer gehören zwei Glasstopfen, ein gewöhnlicher zur Wägung des Salzes und ein mit zwei Kapillarröhren versehener,

welcher zum Einfüllen der Flüssigkeit (Toluol) dient. Die folgenden Zahlen sind die Mittelwerte aus zwei bis mehrern gut stimmenden Versuchen und sind mit den erforderlichen Vakuumkorrektionen versehen. Sie gelten für 25° und sind auf Wasser von 4° bezogen:

Silberbromid	6·473
Kadmiumchlorid	4·047
Kadmiumbromid	5·192
Zinkchlorid	2·91
Lithiumchlorid	2·068
Lithiumbromid	3·464
Lithiumjodid	4·061

Mit Bezug auf die drei letzten Salze, die vorher geschmolzen waren, bemerkt der Verf., dass er es für unwahrscheinlich hält, dass der Einfluss einer Verunreinigung mit *Na* und *K*, der Bildung von basischem Salz (die nachweisbar war) und der Gegenwart von Gasblasen sich kaum in der zweiten Dezimale geltend macht.

W. Böttger.

---

147. Die toxische Wirkung von Säuren und Salzen auf Pflanzenkeimlinge von F. K. Cameron und J. F. Breazeale (Journ. Phys. Chem. 8, 1—13. 1904). Die Versuche sind an Keimlingen von Triticum vulgaris, Zea mais und Trifolium pratense mit Lösungen von Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Essig-, Oxal-, Bernstein- und Äpfelsäure, sowie mit den Lösungen der entsprechenden Kaliumsalze, ferner von Kaliumcarbonat, Calciumchlorid, -nitrat und -acetat gemacht worden. Die Ergebnisse — die hier übergangen werden mögen, weil sie in chemischer Beziehung nicht dasselbe Interesse haben, wie für den Physiologen — lassen erkennen, dass die Verhältnisse komplizierter liegen, als man erwarten sollte, wenn es sich ausschliesslich um die Wirkungen der entsprechenden Ionen handelte. Die Verff. betonen aber mit Recht, dass darauf keine Einwände gegen die Dissociationstheorie gegründet werden können. Gemische von Säuren und Salzen zeigten Verhältnisse, deren Interpretation besondere Schwierigkeiten bietet. *W. Böttger.*

---

148. Über die Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und Lösungen von H. E. Eggers (Journ. Phys. Ch. 8, 14—36. 1904). Der Verf. hat nach der Drudeschen Methode die Dielektrizitätskonstante der folgenden Stoffe bei den in Klammern beigesetzten Temperaturen bestimmt. Methylsulfocyanat 33·3 (15·5°), Äthylsulfocyanat 31·2 (11·5°), Amylsulfocyanat 17·1 (19·5°), Methylsenföl 17·9 (40·0°), Äthylsenföl 22·0 (15·0°), Allylsenföl 17·3 (17·6°), Phenylsenföl 8·5 (11·6°), Amylsulfhydrat 4·9 (18·0°). Phenylisocyanat 3·36 (17·0°), Thiophen 2·85 (13·0°), Äthyldisulfid 15·6 (19·0°), Thioessigsäure 17·3 (21·0°), Äthylaceton 25·7 (18·0°), Acetylhexylketon 27·4 (19·0°), Malonitril 46·3 (32·6°), Pinakolin 12·6 (17·5), Nitranisol 23·8 (19·8°). Die Genauigkeit seiner Versuche schätzt der Verf. auf 3%.

Über die konstitutiven Einflüsse auf diese Eigenschaft, die besonders an den mit den Nitrilen erhaltenen Ergebnissen näher diskutiert werden, ist hervorzuheben, dass eine Cyangruppe am Ende einer Kette die Dielektrizitätskonstante (Di E. K.) ausserordentlich erhöht. Zwei Cyangruppen vermindern gegenseitig diese Wirkung, und zwar um so mehr, je näher sie sind. Dies wird gut illustriert durch die Reihe: Cyan (2·52), Malonitril (46·3) und Äthylencyanid (61·2). Die beobachtete

Zunahme ist indessen die Resultante zweier Einflüsse: einer Zunahme infolge der Vergrösserung des eben erwähnten Abstandes der beiden Cyangruppen und einer Abnahme infolge Vergrösserung des Moleküls. Es wurden ferner noch Bestimmungen an Lösungen von S in CS_2 P in CS_2, Menthol in CS_2, C_6H_6, CH_3CN und von Kampfer in C_6H_6 und CS_2 ausgeführt. Die Versuche zeigen, dass die Mischungsregel (bei Angabe der Zusammensetzung in Volumenprozenten) für Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten nicht gilt. Aus der Tatsache, dass ein Stoff die Di-E.-K. verschiedener Lösungsmittel nicht in übereinstimmender Weise beeinflusst, folgert der Verf., dass sich Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel nach veränderlichen Verhältnissen bilden. Es liegt jedoch kein experimenteller Hinweis vor für eine so radikale Änderung der herrschenden Ansichten über die Gesetze, welche die Zusammensetzung chemischer Verbindungen betreffen.

W. Böttger.

---

149. Der Widerstand von Glasröhren gegen Druck von W. B. Bradley und A. W. Browne (Journ. Phys. Ch. **8**, 36—54. 1904). Durch diese Arbeit wird ein beachtenswerter Beitrag geliefert zu der für Wissenschaft und Industrie gleich wichtigen Frage über den Zusammenhang zwischen dem hydrostatischen Druck P, bei welchem ein Rohr berstet, mit der Bohrweite B und der Wandstärke W. Es ist für sieben verschiedene Glassorten, und zwar von jeder Sorte für eine grössere Anzahl von Proben der Wert von PB/W bestimmt worden. Die erhaltenen Ergebnisse werden wohl am besten durch die folgende Tabelle veranschaulicht, die ebensowohl die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Glassorten erkennen lässt, wie sie auch eine Vorstellung davon gibt, wie gross die Abweichungen im Verhalten eines Glases von dem nach dem Ausdruck PB/W zu erwartenden sind.

Glas	Mittelwert von PB/W	Mittl. Abweich. in Prozenten	Max. Abweich. in Prozenten	Zahl der Röhren
Böhmisches	627	15·3	+ 25·3	6
Jena	1213	19·5	+ 60·6	11
Greiner & Friedrichs	1057	32·7	— 61·3	7
Gundelach	1215	51·1	+ 94·6	11
Amerikanisches	1270	7·2	— 14·7	6
Whitall Tatum Co.	851	11·3	+ 28·9	23

Die in versuchstechnischer Beziehung wichtigen Einzelheiten über die Ausführung der Versuche müssen der Raumersparnis wegen übergangen werden; es mag genügen, hervorzuheben, dass die Abhandlung viele nützliche Winke über die Befestigung von Glasröhren im Apparat von Cailletet enthält. *W. Böttger.*

---

150. Eine Reaktion, deren Geschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt von Clara C. Benson (Journ. Phys. Ch. **8**, 116—121. 1904). Die Reaktion, um die es sich handelt, ist die Bildung von Jod in Gemischen, welche Chromsäure, Kaliumjodid und Ferrosulfat enthalten. Die mitgeteilten Versuche lassen nicht erkennen, ob diese Erscheinung mit der Verminderung der Dissociation des Ions $FeJ^{\cdot}$ (Journ. Phys. Chem. **7**, 239. 1903; diese Zeitschr. **47**, 122. 1904) oder mit der bevorzugten Reaktion des Peroxyds mit Ferrosalz in Zusammenhang steht. Das Geschwindigkeitsverhältnis bei 0° und 30·2° ist um so grösser, je grösser die Konzentration an Säure ist. *W. Böttger.*

Die Rolle der Diffusion bei der Katalyse durch kolloidale Metalle usw.

Von

Henry J. S. Sand[1]).

In einer Abhandlung über Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen[2]) ist vor kurzem von Nernst die Ansicht ausgesprochen worden, dass alle Reaktionen, welche an der Grenze zweier Phasen vor sich gehen, sich dem Gleichgewicht mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit nähern, und dass die beobachteten Geschwindigkeiten diejenigen sind, mit denen die Diffusion und Konvektion die reagierenden Substanzen an der Grenze erneuern. Als besonderes Beispiel heterogener Reaktionen werden katalytische Zersetzungen durch fein verteilte Substanzen wie kolloidale Metalle angeführt, und es wird die Ansicht ausgesprochen, dass die Kinetik dieser Reaktionen sich aus der Annahme wird herleiten lassen, dass chemisches Gleichgewicht beständig an der Oberfläche der Teilchen erhalten bleibt.

Vorgänge dieser Art sind in den letzten Jahren vielfach untersucht worden, von denen die wichtigsten die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin[3]) und kolloidales Gold[4]) von Bredig und seinen Schülern und die katalytische Zersetzung derselben Substanz durch Hämase von Senter[5]) sind. In seiner letzten Abhandlung bespricht Senter seine Reaktion im Lichte der Nernstschen Hypothese und kommt zu dem Schluss, dass die bekannten Tatsachen mit derselben nicht im Widerspruch stehen.

In bezug auf dieses Resultat muss bemerkt werden, dass eine kolloidale Lösung von Hämase nicht das passendste Beispiel ist, aus dem man theoretische Schlüsse ziehen kann, da nichts über die Grösse der aktiven Teilchen, ihre Natur und ihre Zahl bekannt ist. Bestimmtere

---

[1]) Aus dem Proc. Roy. Soc. **74**, 356 übersetzt vom Verfasser.

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 52 (1904).

[3]) Bredig und Müller v. Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899). — Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **47**, 1 (1904).

[4]) Bredig und Reinders, Diese Zeitschr. **37**, 323 (1901).

[5]) Diese Zeitschr. **44**, 257 (1903). — Proc. Roy. Soc. **74**, 201 (1904).

Resultate werden durch eine Kritik der Bredigschen Versuche erhalten, denn in ihnen handelt es sich um Platin und Gold, Stoffe von bekannten Eigenschaften, deren absolute Mengen für jeden Versuch angegeben sind. Ausserdem dürfen wir, obgleich wir keine bestimmte Kenntnis von der Form, Grösse und Zahl der Teilchen haben, annehmen, dass in denjenigen Lösungen, die beständig waren, keine grössern Durchmesser als $0{\cdot}5\,\mu$ vorkamen[1]. Um Berechnungen durchzuführen, ist auch die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffsuperoxyds nötig. Soweit mir bekannt, ist diese Zahl nicht bestimmt worden. Wenn wir als Beispiel für Diffusionskoeffizienten von Nichtelektrolyten die folgenden auf 25° umgerechneten Schefferschen Werte nehmen für Molekeln, die schwerer sind als Wasserstoffsuperoxyd: Harnstoff $1{\cdot}35 \times 10^{-5}$ qcm/Sek., Chloralhydrat $0{\cdot}68 \times 10^{-5}$ qcm/Sek., Mannit $0{\cdot}60 \times 10^{-5}$ qcm/Sek.; so sehen wir, dass wir jedenfalls keinen sehr grossen Fehler begehen und keinen zu hohen Wert nehmen werden, wenn wir den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoffsuperoxyd gleich 10^{-5} qcm/Sek. setzen.

Zusammenfassung der vorhandenen Versuchsresultate.

Es wird angebracht sein, dieser Diskussion eine Zusammenfassung der vorhandenen Resultate voranzuschicken.

In neutraler und saurer Lösung fand Bredig, dass die Reaktion von der ersten Ordnung war, d. h. dass sie durch die Gleichung ausgedrückt wurde:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = K, \tag{1}$$

in der C_0 die Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds ist, C die Konzentration nach der Zeit t, und K eine Konstante. Dieselbe Gleichung gilt nach Senters Versuchen für Hämase. In alkalischer Lösung fand Bredig keine allgemeine Gleichung, durch die seine Resultate sich ausdrücken liessen. Die Konstante K wird in hohem Grade durch Beimengung gewisser Substanzen (Gifte) beeinflusst, sie ändert sich schneller als proportional der Konzentration des Katalysators und nimmt bei Temperaturänderungen geometrisch zu, indem sie sich alle 20° auf ihren dreifachen Wert erhöht.

Über die relative Grösse und die aktive Oberfläche der Teilchen in vollkommen und teilweise vergifteten Lösungen.

In der vorliegenden Diskussion beabsichtige ich nicht, tiefer in die Wirkungsart der Gifte einzutreten, als für den Hauptzweck der

[1] Loc. cit. **31**, 272.

Besprechung nötig ist. Zwei Erklärungsarten scheinen mit der Nernstschen Ansicht vereinbar zu sein. Erstens mag bei den starken Giften eine inaktive Haut sich auf den Teilchen durch chemische Einwirkung bilden, sobald die Konzentration des Giftes in der Lösung einen bestimmten Wert überschreitet, und so würde das Platin vollkommen vergiftet werden, sobald dieser Wert durch den kleinen Betrag überschritten wäre, der zur Bildung der Haut nötig wäre. Eine solche Erklärung wäre aber offenbar nicht auf schwache Gifte, wie Säuren und gewisse Elektrolyte, anwendbar, denn bei diesen beginnt die Einwirkung bei niedern Konzentrationen und ist nicht vollendet, bis sehr hohe Werte erreicht sind. In diesem Falle wäre wohl die einzige Erklärung, die mit der Nernstschen Hypothese vereinbar wäre, in der Tendenz solcher Substanzen zu suchen, die Teilchen zu koagulieren und schliesslich zur Fällung zu bringen. Die Wirkung der Alkalien, die Reaktion zu beschleunigen, würde in ihrer Tendenz liegen, weitere Zerteilung herbeizuführen in Fällen, wo die Teilchen schon teilweise koaguliert waren[1]). Jedenfalls dürfen wir aber annehmen, dass in den beständigen Lösungen keine Teilchen von grösserm Durchmesser als 0·5 μ vorkommen.

Die experimentellen Resultate über den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration des Katalysators werden nur durch Konvektionsströme mit einer heterogenen Reaktion vereinbar.

Es ist a priori klar, dass die Konvektion eine wichtige Rolle spielen muss, da ja, wie bekannt, feste Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, sich in beständiger sogenannter Brownscher Bewegung befinden. Ausserdem werden in den konzentriertern Lösungen Sauerstoffblasen entwickelt, welche Rührung verursachen. In der Tat genügt eine kurze Untersuchung der oben zusammengefassten Resultate, um zu zeigen, dass dieselben mit der Nernstschen Hypothese nicht im Einklang wären, wenn wir annehmen wollten, dass die Diffusion allein ohne Konvektion Konzentrationsunterschiede ausgliche. Ja wir dürfen sogar sagen, dass die Tatsache, dass K schneller als proportional der Konzentration des Katalysators zunimmt, mit dem Begriff einer heterogenen Reaktion überhaupt unvereinbar ist, wenn nicht der Vorgang, der auf der Oberfläche eines Teilchens stattfindet, denjenigen auf der Oberfläche seiner Nachbarn durch nichtchemische Mittel, wie zum Beispiel durch Hervorbringen von Konvektionsströmen beein-

[1]) Bredig, Diese Zeitschr. **31,** 306 Anm. 2 (1899).

flusst. Wenn wir es mit einer stationären Flüssigkeit zu tun hätten, so würde, was auch immer der Mechanismus der Reaktion wäre, die Menge der Substanz, die in gegebener Zeit zu Beginn des Versuchs zersetzt wäre, der Zahl der Teilchen, d. h. der Konzentration des Platins proportional. Nun darf aber, wie aus der Beziehung:

$$-\frac{dC}{dt} = CK \qquad (2)$$

hervorgeht, die Konstante K als Mass für diese Geschwindigkeit angesehen werden, und so stehen also die Bredigschen Resultate mit dem Begriff einer heterogenen Reaktion, die in einem stationären System vor sich geht, im Widerspruch. Sie werden aber verständlich, wenn wir die Wirkung der Flüssigkeitsbewegung betrachten. Wir nehmen, ähnlich wie dies von Nernst geschehen, an, dass jedes Platinteilchen von einer adhärierenden Flüssigkeitsschicht umgeben ist, deren Dicke von der Intensität der Bewegung, die in der Flüssigkeit stattfindet, abhängt. Je dünner die Diffusionsschicht, desto stärker wird der Diffusionsstrom der gelösten Substanz zu den Teilchen sein, und um so grösser also die Geschwindigkeit der Reaktion. Nun findet in den Lösungen, die viel Katalysator enthalten, bedeutend mehr Flüssigkeitsbewegung als bei geringen Mengen des erstern statt wegen der lebhaftern Gasentwicklung, und hierin ist wahrscheinlich die Erklärung der Bredigschen Resultate zu suchen. Hiernach sollte man erwarten, dass in Lösungen, die so wenig Katalysator enthalten, dass bei der Reaktion der Sauerstoff nicht in Blasen entweicht, sondern gelöst bleibt, die Konstante K der Konzentration der katalysierenden Teilchen proportional ist. Dieser Punkt ist nicht besonders von Bredig untersucht worden, doch darf man aus einem Vergleich von Zahlen, die in verschiedenen Teilen seiner Arbeit zerstreut sind, schliessen, dass die eben gezogene Folgerung richtig ist. So haben wir in Tabelle 11, erster Teil, Seite 291 für eine Platinkonzentration von $^1/_{30000}$-norm. als Durchschnittswert von K ungefähr 0·016 Min.$^{-1}$; während wir am Ende der Tabelle 13, Seite 300 an einem spätern Datum mit derselben Platinlösung auf $^1/_{300000}$-norm. verdünnt, einen Wert von ungefähr 0·0012 Min.$^{-1}$ für K haben, also nur um weniges geringer als der zehnte Teil der erstern Zahl.

In Übereinstimmung hiermit fand Senter, dass in seinen hochverdünnten Lösungen die Geschwindigkeit der Reaktion der Katalysatorkonzentration proportional war, während sie in konzentrierterer Lösung schneller zunahm.

Die experimentellen Resultate über den Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur sind nur durch die Annahme von Konvektion mit der Nernstschen Hypothese vereinbar.

Auch die Bredigschen Resultate über den Einfluss der Temperatur sind mit der Nernstschen Hypothese nicht vereinbar, wenn wir annehmen, dass die Teilchen und die Flüssigkeit stationär sind. In diesem Falle würde die einzige Wirkung einer Temperaturerhöhung darin bestehen, dass der Diffusionskoeffizient um ca. $2\frac{1}{2}\%$ pro Grad erhöht würde, und die Wirkung hiervon kann aus dem folgenden Satze ersehen werden. „Wenn Konzentrationen in einer Flüssigkeit durch Diffusion nach dem Fickschen Gesetze dermassen bestimmt sind, dass sie die Folge sind von einem gegebenen Anfangszustand und einer Bedingung, zu deren Definition die Zeiteinheit in keiner Weise nötig ist (wie z. B. derjenigen, dass die Konzentration an der Oberfläche von Teilchen von irgendwelcher Form und räumlichen Anordnung beständig gleich Null gehalten wird), so lässt sich die Konzentration an irgend einem Punkt ausdrücken als Funktion nur von den Koordinaten dieses Punktes und dem Produkte aus Diffusionskoeffizient und Zeit und die Durchschnittskonzentration nur als Funktion des Produktes von Diffusionskoeffizient und Zeit[1]." Durch Anwendung dieses Satzes auf Gleichung (1) finden wir, dass wenn diese Gleichung nur das Resultat von Diffusion in einer stationären Flüssigkeit wäre, die Konstante K um ca. $2\frac{1}{2}\%$ pro Grad Temperaturerhöhung wachsen müsste, um sie in Einklang mit der Nernstschen Hypothese zu bringen. Ein solcher Temperatureinfluss ist aber viel kleiner als der wirklich beobachtete. Wenn aber die Wirkung der Konvektion mit wachsender Temperatur immer schneller zunimmt, so ist so weit kein Widerspruch mit der Nernstschen Hypothese vorhanden.

Wenn die Teilchen fein genug verteilt sind, so wird die Konzentration im Innern der Flüssigkeit praktisch gleichförmig.

Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass, wenn nur die Teilchen klein genug sind, und ihre Verteilung daher fein genug ist, Kon-

[1] Es unterliegt keiner Schwierigkeit, diesen Satz rein mathematisch zu beweisen, doch wird er sofort klar, wenn man bedenkt, dass dem Diffusionskoeffizienten k jeder beliebige Wert αk gegeben werden kann, indem die Zeiteinheit auf ihren α-fachen Wert erhöht wird. In den neuen Einheiten wird jedes Zeitintervall, dass vorher durch t ausgedrückt wurde, jetzt durch $\frac{t}{\alpha}$ gegeben. Damit nun Konzentrationen nach irgend einem wirklichen Zeitintervall umgeändert bleiben mögen, muss der obige Satz offenbar gelten.

zentrationsänderungen, welche auf ihrer Oberfläche stattfinden, praktisch augenblicklich durch die ganze Flüssigkeit hindurch, durch Diffusion verbreitet werden. In diesem Falle würde, wenn die Nernstsche Hypothese richtig ist, die Konzentration der ganzen Lösung augenblicklich auf Null sinken, aber selbst wenn diese Hypothese nicht gilt, würde der Begriff einer heterogenen Reaktion verlangen, dass die Geschwindigkeit bei gegebener Konzentration des gelösten Stoffes der Konzentration der katalysierenden Teilchen proportional ist.

Wenn die Nernstsche Hypothese gültig ist, müssen die von Bredig gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten grösser sein als die für eine stationäre Flüssigkeit berechneten.

Wir haben also gesehen, dass die Konvektion bei den behandelten Vorgängen eine wichtige Rolle spielt und immer beschleunigend auf sie einwirkt. Diese Tatsache eröffnet den Weg, eine direkte Probe auf die Nernstsche Hypothese anzustellen. Wenn es gelingt, auf Grund dieser Hypothese einen Ausdruck zu berechnen, der gleich oder kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Minimum an Konvektion ist, so sollte dieser Ausdruck stets kleiner sein als die experimentell gefundenen Werte, und wenn er denselben gleich oder grösser ist, so würde dies beweisen, dass die Nernstsche Hypothese in dem behandelten Fall zu verwerfen ist, d. h. dass die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds an der Oberfläche der Teilchen nicht beständig auf Null gehalten wird.

Wie schon erwähnt, besitzen wir eine obere Grenze für den Durchmesser der Teilchen, und wir wollen annehmen, dass sie alle Kugeln von diesem Durchmesser sind, indem wir so sicher sein können, einen zu kleinen Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Wenn nämlich eine gegebene Menge in Stücken von grösserer Oberfläche, besonders in flachen Stücken oder in Stücken von kleinerm Durchmesser verteilt wäre, so würde eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit hervorgebracht werden.

Wir nehmen wieder an, dass jedes Teilchen von einer adhärierenden Flüssigkeitsschicht umgeben ist, in der keine Konvektion stattfindet, derart, dass diese Schicht um so dünner ist, je mehr Bewegung in der Flüssigkeit stattfindet. Wenn die Schicht ausserordentlich dünn ist, wird die Menge des reagierenden Stoffes, der zu den Teilchen fliesst, sehr gross, und der Dicke der Schicht angenähert umgekehrt proportional sein. Wenn letztere aber dicker ist, so wird, wie im folgenden gezeigt werden soll, die Menge des reagierenden Stoffes, die in der

Zeiteinheit zu den Teilchen fliesst, sich schnell einem bestimmten Werte nähern, der dem stationären Zustand entspricht, derart, dass derselbe von der Dicke der Schicht praktisch unabhängig wird und nur von der Aussenkonzentration abhängt.

Es muss hier bemerkt werden, dass der Dicke der Schichten eine obere Grenze durch die Tatsache gesetzt wird, dass ihr Gesamtvolumen kleiner als dasjenige der Flüssigkeit sein muss. Wenn jede Schicht mit ihrem eingeschlossenen Teilchen eine Kugel vom Radius R bildet, und N die Anzahl Teilchen in der Volumeneinheit bedeutet, so gilt daher die Ungleichung:

$$^4/_3 \pi R^3 N < 1. \tag{3}$$

Die Konzentration ausserhalb der Diffusionsschichten kann, wie im folgenden gezeigt wird, praktisch gleich der Durchschnittskonzentration der Flüssigkeit gesetzt werden. Wenn daher die Teilchen weit entfernt sind, so werden wir durch die Annahme, dass der stationäre Zustand stets vorhanden ist, der sehr (unendlich) dicken Diffusionsschichten entspricht, ausserhalb deren die Durchschnittskonzentration der Flüssigkeit herrscht, Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit erhalten, die einem Minimum von Konvektion entsprechen.

Herleitung eines Ausdruckes für die Reaktionsgeschwindigkeit der einem Minimum von Konvektion entspricht.

Es handelt sich um den folgenden Fall. Eine Kugel vom Radius r wird in eine Lösung von der Konzentration C_0 gebracht. Auf der Oberfläche derselben wird die Konzentration beständig auf Null gehalten, und in der Entfernung R vom Mittelpunkt herrscht beständig die Konzentration D, deren Betrag in keinem Teil der Flüssigkeit übertroffen wird. Das Minimum von gelöstem Stoff Fdt, der unter diesen Umständen in der Zeit dt durch die Kugel aus der Lösung entfernt wird, ist derjenige Wert, der gelten würde, wenn der Vorgang schon unendlich lange vor sich gegangen wäre, d. h. der dem stationären Zustande entspricht, und da wir einen Minimalwert zu finden wünschen, wird der erste Teil unserer Aufgabe darin bestehen, Fdt für den stationären Zustand zu berechnen.

Die Menge gelösten Stoffes $F_{(x)}dt$, die in der Zeit dt nach dem Mittelpunkte der Kugel über eine konzentrische Kugelfläche vom Radius x fliesst, ist bestimmt durch die Gleichung:

$$F_{(x)}\,dt = 4\pi k x^2 \frac{\partial c}{\partial x}\,dt, \tag{4}$$

in der k den Diffusionskoeffizienten des gelösten Stoffes und c seine

Konzentration an den betrachteten Punkten bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt durch Überlegungen bekannter Art[1]):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2}{x}\frac{\partial c}{\partial x}\right). \tag{5}$$

Die Grenzbedingungen sind:

$$c = 0 \quad \text{für } x = r, \tag{6}$$

$$c = D \quad \text{für } x = R, \tag{7}$$

und für den stationären Zustand haben wir $\frac{\partial c}{dt} = 0$.

Das Integral unter diesen Bedingungen lautet:

$$c = D\frac{R}{R-r}\,\frac{x-r}{x}. \tag{8}$$

Die Menge Stoff $F dt$, die in der Zeit dt an der Oberfläche der kleinen Kugel entfernt wird, ergibt sich aus Gleichung (4) zu:

$$F dt = 4\pi k r \gamma D\, dt, \tag{9}$$

wobei die Grösse γ definiert ist durch:

$$\gamma = \frac{R}{R-r}, \tag{10}$$

und die Werte unendlich bis eins durchläuft, indem R von r bis unendlich wächst.

Unsere nächste Aufgabe besteht nun darin, zu zeigen, dass in allen den Fällen, mit denen wir es zu tun haben, die Grösse D nicht merklich von der Durchschnittskonzentration C der Lösung abweicht. Indem wir wieder mit N die Anzahl Teilchen in der Volumeneinheit und mit v ihr Totalvolumen bezeichnen, haben wir:

$$\tfrac{4}{3}\pi r^3 N = v. \tag{11}$$

Die Durchschnittskonzentration C, die gleich der in der Volumeneinheit gelösten Menge ist, wird gegeben durch:

$$C = N\int_r^R 4\pi x^2 c\, dx + (1 - N\tfrac{4}{3}\pi R^3) D.$$

Indem wir c und N aus diesem Ausdruck mittels der Gleichungen (8) und (11) eliminieren, erhalten wir nach einigen Umformungen:

$$C = D\left\{1 - \tfrac{1}{2} v\left[\left(\frac{R}{r}\right)^2 + \frac{R}{r}\right]\right\}.$$

Diese Gleichung führt in Verbindung mit der Ungleichung (3) und mit

[1]) Man sehe z. B. Fouriers Wärmelehre §§ 112 und 113.

Gleichung (11) zu dem Schlusse, dass der grösstmögliche Unterschied zwischen C und D gleich $\frac{1}{2} D(v^{1/3} + v^{2/3})$ ist.

Nun ist in allen Fällen, die wir zu betrachten haben, v kleiner als 10^{-6}, so dass wir ohne merklichen Fehler D gleich C setzen dürfen. Indem wir uns erinnern, dass die Abnahme $-dC$ von C in der Zeit dt gleich $NFdt$ ist, und die Radien der Kugeln durch ihre Durchmesser L ausdrücken, erhalten wir aus den Gleichungen (9) und (11) die Beziehung:

$$-dC = \frac{12\,kv}{L^2}\gamma C dt,$$

woraus in Verbindung mit der Grenzbedingung $C = C_0$ für $t = 0$ durch Integration die Gleichung entsteht:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C} = K, \tag{12}$$

in der die Konstante K den Wert hat:

$$K = \frac{12\,kv}{L^2}\gamma, \tag{13}$$

dessen Minimum ist:
$$K = \frac{12\,kv}{L^2}. \tag{14}$$

Beispiele, aus denen hervorgeht, dass die Gleichungen (9), (12) und (14) dem wahren Resultate sehr nahe kommen.

a. Eine Kugel im unendlichen Raum.

Bei der Ableitung der vorhergehenden Gleichungen nahmen wir an, dass der stationäre Zustand stets sofort entsteht, und wir haben es klar gemacht, dass der für Konzentrationsänderungen so erhaltene Ausdruck jedenfalls nicht zu gross sein wird. In Wirklichkeit wird, wenn die Kugeln so klein sind wie diejenigen, mit denen wir es zu tun haben, und das Volumen, aus dem sie gelösten Stoff nehmen, mehr als millionenmal so gross als ihr eigenes ist, kein merklicher Fehler durch unsere Annahme gemacht. Wir können dies leicht zeigen, indem wir Gleichung (5) für einfache Fälle vollkommen integrieren, und zeigen, dass die Resultate sich sehr schnell denjenigen nähern, die wir oben berechnet haben.

Als ersten Fall bestimmen wir die Menge gelösten Stoffs, die durch jede Kugel in der Zeit t entfernt würde, wenn sie zu Anfang des Versuchs in eine unendliche Menge Lösung gebracht würde. Zu diesem Zwecke berechnen wir einen Ausdruck für die Konzentration an irgend einem Punkte der Lösung, indem wir Gleichung (5) unter der Grenzbedingung:

$$c = D \text{ zwischen } x = r \text{ und } x = \infty \text{ für } t = 0,$$

und der Grenzbedingung Gleichung (6) integrieren. Das Integral lautet:

$$c = D - \frac{Dr}{x} + \frac{2\,Dr}{\sqrt{\pi}\,x}\int\limits_0^{\frac{x-r}{2\sqrt{kt}}} dq\,e^{-q^2},$$

ein Resultat, das unschwer verifiziert werden kann. Die Menge Stoff, die durch die Kugel nach den ersten t Sekunden entfernt wird, ist:

$$S = 4\,\pi k r^2 \int\limits_0^t \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{x=r} dt = 4\,\pi k D r t + 8\sqrt{\pi k t}\,r^2 D.$$

Das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichung ist identisch mit dem Werte S' der für R gleich unendlich aus unsern oben abgeleiteten Gleichungen (9) u. (10) folgt. Indem wir $2r = 5.10^{-5}$ cm $k = 10^{-5}$ qcm/Sek. setzen, berechnen wir, dass der Unterschied zwischen dieser Grösse und S' nach einer Sekunde nur 0·9 % von S ausmacht.

b. Eine Kugel in einem grossen kugelförmigen Raum.

Die grosse Annäherung des durch die Gleichungen (12) und (14) ausgedrückten Resultats an den wirklichen Wert für stationäre Flüssigkeiten, in denen die Wirkungssphäre eines jeden Teilchens gross ist gegen seine eigenen Dimensionen, wird besonders durch die vollkommene Berechnung desjenigen Falles klar gemacht, in dem eines der kugelförmigen Teilchen in den Mittelpunkt eines grossen kugelförmigen Gefässes gebracht wird, das mit Lösung angefüllt ist. In diesem Falle müssen wir Gleichung (5) unter den folgenden Grenzbedingungen integrieren. Erstens darf kein gelöster Stoff durch die Wand des Gefässes passieren. Wenn wir den Radius des letztern mit R bezeichnen, so bedeutet dies: $F_R = 0$, d. h. nach Gleichung (4),

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \text{ für } x = R.$$

Zweitens haben wir die durch Gleichung (6) ausgedrückte Grenzbedingung, und drittens die Bedingung:

$$c = C_0 \text{ zwischen } x = r \text{ und } x = R \text{ für } t = 0.$$

Unter diesen Grenzbedingungen kann die Differentialgleichung durch ähnliche Methoden integriert werden, wie sie von **Fourier** in den §§ 283—293 seiner Wärmelehre angewandt werden. Auf diese Weise ergibt sich das folgende Resultat:

$$c = \frac{1}{x}\left[a_1 e^{-k n_1^2 t} \sin n_1 (x - r) + a_2 e^{-k n_2^2 t} \sin n_2 (x - r) + \cdots\right],$$

in dem die Zahlen n als die aufeinanderfolgenden Wurzeln der Gleichung:

$$\frac{\operatorname{tg} n (R - r)}{n R} = 1$$

bestimmt sind, und die Koeffizienten a aus der Gleichung folgen:

$$a_p = C_0 \frac{\int\limits_r^R x \sin n_p (x - r)\, dx}{\int\limits_r^R \sin^2 n_p (x - r)\, dx} =$$

$$= C_0 \frac{1}{n_p} \frac{\frac{1}{n_p} \sin n_p (R - r) - R \cos n_p (R - r) + r}{{}^1/_2 (R - r) - \frac{1}{4 n_p} \sin 2 n_p (R - r)}.$$

Dieses System von Gleichungen wird vereinfacht und die Dimensionen der darin vorkommenden Grössen klar gemacht, indem wir statt a und n die Grössen α und ν einführen, die durch die Beziehungen definiert sind:

$$n (R - r) = \nu$$

und:

$$\frac{a_p}{n_q} = \alpha_p C_0 (R - r)^2.$$

Diese Grössen α und ν sind Funktionen nur von der unbenannten Zahl ε, die durch die Gleichung definiert ist:

$$\varepsilon = \frac{r}{R - r}.$$

Nach mehrern Umformungen wird das folgende System von Gleichungen erhalten:

$$= \frac{C_0 (R - r)}{x} \left[\alpha_1 \nu_1 e^{-k t \frac{\nu_1^2}{(R - r)^2}} \sin \nu_1 \frac{x - r}{R - r} + \alpha_2 \nu_2 e^{-k t \frac{\nu_2^2}{(R - r)^2}} \sin \nu_2 \frac{x - r}{R - r} + \cdots\right], \quad (15)$$

wobei die Grössen ν die aufeinanderfolgenden Wurzeln der Gleichung sind:

$$\frac{\operatorname{tg} \nu}{\nu} = 1 + \varepsilon, \quad (16)$$

und die Grössen α aus der Gleichung folgen:

$$\alpha_p = \frac{2 \varepsilon}{\nu_p^2 [1 - (1 + \varepsilon) \cos^2 \nu_p]}. \quad (17)$$

Es sind stets Zeitwerte vorhanden, für die die unendliche Reihe praktisch durch ihr erstes Glied ersetzt werden kann. Wenn ε klein

ist, so kann man die aus den Gleichungen (16) und (17) folgenden Werte von ν_1^2 und α_1 setzen:

$$\nu_1^2 = 3\varepsilon \quad \text{und:} \quad \alpha_1 = \frac{1}{3\varepsilon},$$

wodurch der ganze Ausdruck vereinfacht wird zu:

$$c = C_0 \frac{x - r}{x} e^{-\frac{12 k t \varepsilon^3}{L^2}}.$$

Die Konzentration nimmt also mit der Entfernung von der kleinen Kugel auf die identische Art zu, der wir vorher in Gleichung (8) begegnet sind, und da dem so ist, haben wir schon oben bewiesen, dass die Durchschnittskonzentration C ohne merklichen Fehler gleich der obern Grenze von C gesetzt werden darf. Auf diese Weise erhalten wir:

$$C = C_0 e^{-\frac{12 k t \varepsilon^3}{L^2}},$$

eine Gleichung, die durch geringe Transformation in die Gleichungen (12) und (14) übergeht.

Die Anwendung von Gleichung (14) auf die Bredigschen Resultate zeigt, dass sie mit der Nernstschen Hypothese im Widerspruch stehen.

Gleichung (12) ist der Form nach identisch mit (1), die Bredig als Ausdruck seiner experimentellen Resultate fand. Da die Konstante K ein Mass für Reaktionsgeschwindigkeiten unter entsprechenden Bedingungen ist (Gleichung 2), können wir die Nernstsche Hypothese der oben skizzierten Probe unterwerfen durch einen Vergleich des theoretischen Minimalwertes für K der Gleichung (14) mit den von Bredig gefundenen experimentellen Werten.

Wir wenden die in Tabelle 7[1]) gegebenen Resultate an. Die Konzentration des Platins war hier 31500^{-1} g-Atom pro Liter, das angenähert gleich 3150000^{-1} ccm Platin pro ccm ist. Wir haben also zu setzen $K = 10^{-5}$ qcm/Sek., $L = 5.10^{-5}$ cm und $v = 3150000^{-1}$, wodurch aus Gleichung (14) folgt:

$$k = \frac{12.10^{-5}}{(5.10^{-5})^2.3150000} = 0{\cdot}0152\ \text{Sek.}^{-1} = 0{\cdot}91\ \text{Min.}^{-1},$$

während der Durchschnittswert der Bredigschen Versuche, in denen $^1/_{2000}$-n. Na_2HPO_4 gegenwärtig war, sich nur auf $\frac{0{\cdot}016}{0{\cdot}4343} = 0{\cdot}037$ Min.$^{-1}$

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 285 (1899).

belief, das ist ungefähr $^1/_{25}$ des berechneten Minimalwertes. Die Durchschnittszahl für eine Lösung, die vollkommen frei von Elektrolyt war, belief sich auf $\frac{0{\cdot}024}{0{\cdot}4343} = 0{\cdot}055$ Min.$^{-1}$, das ist ungefähr $^1/_{16}$ des berechneten Wertes. Auch in alkalischer Lösung, in der die Reaktion am schnellsten verläuft, ist die Geschwindigkeit kleiner als der berechnete Minimalwert, während sie, wie schon auseinandergesetzt, um der Nernstschen Hypothese zu genügen, viel grösser sein sollte. Wir benutzen die von Bredig in Tabelle 12 (Seite 297) für eine $^1/_{32}$-norm. $NaOH$-Lösung gegebenen Zahlen, die wohl der grössten von ihm gemessenen Geschwindigkeit entsprechen dürften. Hier haben wir $v = 300000^{-1}$ g-Atom Platin pro Liter, das ist ungefähr $v = 30000000^{-1}$ ccm pro ccm, während die andern Grössen dieselben wie oben sind. Hieraus berechnen wir mittels Gleichung (14):

$$K = 0{\cdot}0016 \text{ Sek.}^{-1} = 0{\cdot}096 \text{ Min.}^{-1},$$

während der Durchschnittswert, der von Bredig für die Konstante gegeben wird, sich auf $\frac{0{\cdot}0205}{0{\cdot}4343} = 0{\cdot}0472$ Min.$^{-1}$ beläuft, d. h. auf ungefähr die Hälfte des berechneten Minimalwertes. Wir sehen also, dass die Bredigschen Reaktionen viel zu langsam vor sich gehen, als dass sie sich mit der Nernstschen Hypothese vereinen liessen.

Eine Gleichung von derselben Form wie (1) drückt das Resultat aus, wenn die Geschwindigkeit der Reaktion, die auf der Oberfläche der Teilchen vor sich geht, der Konzentration der in unmittelbarer Berührung befindlichen Lösung proportional ist.

Die Tatsache, dass das Gesetz, welches die Bredigschen Reaktionen befolgen, nur in der Grösse einer Konstante von der Formel abweicht, die wir auf Grund der Nernstschen Hypothese abgeleitet haben, könnte vielleicht als Argument zugunsten der letztern angesehen werden.

Wir wollen daher jetzt zeigen, dass es möglich ist, eine Gleichung von derselben Form wie (1) und (12) zu erhalten, die aber von (13) und (14) im Werte der Konstante K abweicht, auch wenn wir die Annahme vollständig fallen lassen, dass Gleichgewicht beständig an der Grenze zwischen Teilchen und Lösung erhalten bleibt, d. h. dass die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds beständig auf Null gehalten wird. Statt dessen nehmen wir an, dass die Menge Fdt, welche in der Zeit dt durch jedes Teilchen zersetzt wird, der Konzentration C' der in unmittelbarer Berührung befindlichen Lösung proportional ist. Indem wir dieselben Bezeichnungen wie früher beibehalten, finden wir so:

$$F\,dt = \alpha\, 4\pi r^2 C'\,dt, \tag{18}$$

wobei α eine Konstante bedeutet. Die Menge Substanz, die an der Oberfläche des Teilchens entfernt wird, muss durch Diffusion aus dem Innern der Lösung ersetzt werden, da sonst eine Diskontinuität an Konzentration entstehen würde. Sie kann durch k, γ und $D - C'$ ausgedrückt werden, wenn man Gleichung (9) anwendet. Diese Gleichung wurde hergeleitet auf Grund der Annahme, dass die Konzentration an der Oberfläche der Teilchen gleich Null ist. Da nur Konzentrationsunterschiede und nicht absolute Werte der Konzentration in dem Fickschen Diffusionsgesetz vorkommen, so ist es klar, dass wir das Resultat derart verallgemeinern können, dass es den Fall umfasst, dass die Konzentration auf der Oberfläche der Teilchen gleich C' ist, indem wir das D der Gleichung (9) durch die Differenz $D - C'$ ersetzen. So erhalten wir:

$$F\,dt = 4\pi k r \gamma (D - C')\,dt. \tag{19}$$

Indem wir C' aus den Gleichungen (18) und (19) eliminieren, finden wir:

$$F\,dt = \frac{4\pi \alpha k r^2 \gamma D}{\alpha r + k\gamma}\,dt,$$

woraus wir durch eine Schlussfolgerung, analog derjenigen, die verwendet wurde, um Gleichung (12) abzuleiten, eine Beziehung identisch mit letzterer aufstellen können. Im vorliegenden Fall hat aber die Konstante K den Wert:

$$K = \frac{12\alpha k \gamma v}{L(\alpha L + 2k\gamma)},$$

worin die Zahl γ je nach der Stärke der Flüssigkeitsbewegung, Werte zwischen 1 und unendlich annimmt, wie aus Gleichung (10) hervorgeht, und die Zahl α irgend einen positiven Wert haben kann, der die eigentliche Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu nennen wäre.

Thermodynamische Kritik der Nernstschen Hypothese.

Zum Schlusse mag es nützlich sein, das von Nernst vertretene Prinzip vom thermodynamischen Standpunkte zu kritisieren. Die Quintessenz desselben ist in den folgenden beiden Sätzen enthalten[1]). Viele Tatsachen führen zu der Annahme, dass an der Grenzfläche zweier Phasen sich das Gleichgewicht zwischen ihnen ausserordentlich rasch herstellt. Auch theoretisch ist ein solches Verhalten insofern wohl von vornherein anzunehmen, als andernfalls an der Trennungsfläche zweier Phasen, also an unendlich benachbarten Punkten, merkliche Unterschiede des chemischen Potentials auftreten würden, die offenbar zu unendlich grossen Kräften und Reaktionsgeschwindigkeiten führen müssten.“

[1]) Loc. cit.

Wie bekannt, verdanken wir Nernst die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Elektrolyten, die wohl das glänzendste Beispiel ist für die Berechnung der Geschwindigkeit eines natürlichen Vorganges aus thermodynamischen Daten. In diesem Falle wird die Kraft berechnet, die in einer Lösung ungleichförmiger Konzentration als auf 1 g-Ion Elektrolyt wirkend angesehen werden kann (osmotische Kraft). Indem dann für die Beweglichkeit der Ionen derselbe Wert genommen wird, gleichgültig ob dieselben unter dem Einflusse von Kräften stehen, die durch ungleichförmige Konzentration hervorgebracht werden, oder unter demjenigen elektrischer Kräfte, wird der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten berechnet. Hier haben wir ein Beispiel, auf das die oben zitierten Nernstschen Betrachtungen zweifellos anwendbar sind. Wir können die Sache folgendermassen ausdrücken: Wenn eine Diskontinuität der Konzentration in einer Lösung entstehen sollte, so hätten wir endliche Unterschiede chemischen Potentials an unendlich benachbarten Punkten, oder in andern Worten, es würden endliche Arbeitsbeträge verfügbar sein, um eine gegebene Menge gelösten Stoffs eine unendlich kleine oder wenigstens eine sehr kleine Strecke zu verschieben. Da nun die Arbeit, die nötig ist, den Widerstand zu überwinden, dem eine begrenzte Stoffmenge auf ihrem Wege durch eine unendlich kleine Strecke begegnet, unendlich klein ist, so würde ein Zustand, wie der eben betrachtete, zu einem augenblicklich unendlich grossen Diffusionsstrom führen. Auf ähnliche Weise werden, wenn ein fester Körper in Berührung mit seiner ungesättigten Lösung gebracht wird, endliche Mengen freier Energie verfügbar, um eine gegebene Menge in Lösung zu bringen. In diesem Falle ist es nun, wenn auch nicht a priori gewiss, so doch sehr wahrscheinlich, dass die Arbeit praktisch unendlich klein ist, die nötig ist, innern Widerstand zu überwinden auf dem Wege zwischen der festen und der flüssigen Phase. Wir können daher schliessen, dass ein praktisch unendlich grosser augenblicklicher Strom von Substanz entstehen würde, der Gleichgewicht auf der Grenze hervorbringen würde. Ähnliche Überlegungen gelten vielleicht für die Mehrzahl physikalischer Prozesse oder wenigstens für solche, die unter gewissen Umständen reversibel stattfinden können.

Wenn wir uns aber den chemischen Prozessen zuwenden, so begegnen wir einem prinzipiellen Unterschied. Wenn wir eine chemische Reaktion als Übertragung von Atomen über molekulare Entfernungen betrachten wollen, so können wir nicht mehr behaupten, dass die während dieser Übertragung zur Überwindung innern Widerstandes nötige Arbeit für eine endliche Menge Substanz, eine zu vernachlässigende

Grösse sei. Denn wäre sie dies, so ist es klar, dass alle chemischen Reaktionen im homogenen Systeme, während welcher endliche Mengen freier Energie zerstört werden, augenblicklich sein sollten. Dies ist jedoch nicht der Fall. In der Tat ist es nicht einleuchtend, warum chemische Vorgänge an der Grenze zweier Phasen mit grösserer Geschwindigkeit als im Innern einer derselben vor sich gehen sollen. Es soll nicht geleugnet werden, dass viele chemische Reaktionen, die sich an der Grenze zweier Phasen abspielen, praktisch augenblicklich vor sich gehen, und eine beträchtliche Anzahl interessanter Fälle ist von Brunner[1]) untersucht worden, die sich augenscheinlich dieser Regel unterwerfen. Es scheint aber nicht, dass es einem nützlichen Zwecke dienen würde, diese Regel als allgemeingültig zu betrachten.

Mit Folgerungen dieser Hypothese für irreversible elektrolytische Reduktionen hat sich Verfasser eingehends beschäftigt und findet nicht, dass sie den Tatsachen entsprechen[2]). Viele andere Fälle könnten auch vorgebracht werden, die schwerlich mit dieser Theorie vereinbar sein dürften, so der grosse Geschwindigkeitsunterschied, den Metalle bei der Auflösung in verschiedenen Säuren zeigen[3]), die Katalyse durch Substanzen, wie Stickoxyde, bei der Auflösung von Kupfer in Salpetersäure u. a. m.

---

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904).
[2]) Trans. Faraday Society **1**, 1; Phil. Mag. (6) **9**, 20.
[3]) Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie S. 249.

University College Nottingham.

Über den relativen Wert der zur Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen benutzten kalorimetrischen Methoden.

Von

Julius Thomsen.

Wenn man die ältern Untersuchungen von Dulong, Andrews, sowie auch von Favre und Silbermann unberücksichtigt lässt, sind wesentlich nur zwei Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper benutzt worden. Die eine ist die von mir ausgebildete und fast nur von mir benutzte Methode, nämlich eine völlig normale Verbrennung des fraglichen Körpers im gas- oder dampfförmigen Zustande mittels Sauerstoff unter gewöhnlichem Luftdruck; die andere Methode ist die von M. Berthelot, seinen Schülern und einigen andern Gelehrten benutzte, nämlich die Verbrennung des Körpers in einer stark komprimierten Atmosphäre von Sauerstoff; der zu diesem Zwecke benutzte Apparat ist die von Berthelot konstruierte, sogenannte „kalorimetrische Bombe".

Es ist ein grosser Unterschied zwischen den beiden Methoden bezüglich der Art der Verbrennung. In dem von mir benutzten Apparate wird sowohl der zu verbrennende, gas- oder dampfförmige Körper als auch der zur Verbrennung nötige Sauerstoff mit völlig geregelter Geschwindigkeit dem Kalorimeter zugeführt; die Regulierung geschieht vor Anfang des Versuches ausserhalb des Kalorimeters, und erst, wenn dieselbe völlig erreicht ist, wird die Flamme ins Kalorimeter hineingebracht. Die Verbrennung ist deshalb vom Anfang bis zum Ende des Versuches völlig konstant und wird so lange fortgesetzt, bis die Temperatur des Kalorimeters hinlänglich erhöht worden ist. Die Verbrennungsprodukte werden während der Verbrennung und nach Abschluss derselben durch zweckmässige Absorptionsapparate aufgenommen. Eine vollständige Beschreibung der Methode mit allen Einzelheiten bezüglich der Durchführung des Versuches und der Berechnung der direkten

experimentellen Daten, sowie auch getreue Abbildungen des Kalorimeters und sämtlicher Hilfsapparate, habe ich in meinem Werke: „Thermochemische Untersuchungen“ Band II, 339—353 und Band IV, 7—46 gegeben.

In dem von Berthelot konstruierten Apparate, der „kalorimetrischen Bombe“, verläuft die Verbrennung wesentlich anders. Das ganze Gewicht des zu verbrennenden Körpers befindet sich vom Anfange an in der Bombe in Berührung mit stark komprimiertem Sauerstoff. Durch einen elektrischen Funken oder eine elektrisch glühende Spirale wird der Körper angezündet; die Verbrennung erreicht schnell ein Maximum und erlischt allmählich. Wenn der zu verbrennende Körper flüchtig ist, findet selbstverständlich anfangs eine Explosion statt. Ob die Produkte einer solchen höchst unregelmässigen Verbrennung mit denen einer geregelten gleichwertig sind, mag wohl zweifelhaft sein.

Die von mir benutzte Methode findet selbstverständlich nur Anwendung zur Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger oder gasförmiger Körper; die von Berthelot benutzte Methode hat aber eben auf diesem Gebiete ihre schwache Seite und bietet wegen der höchst unregelmässigen Verbrennung nur geringe Garantie, bezüglich der Zuverlässigkeit der Resultate. Es ist deshalb kein Wunder, dass die numerischen Resultate der nach den beiden Methoden durchgeführten Verbrennungsversuche grössere Abweichungen zeigen. Welche der Resultate auf die grösste Genauigkeit Anspruch machen können, lässt sich jedoch leicht erkennen; denn die erreichten Resultate bieten selbst eine unverwerfliche Grundlage für eine solche Schätzung.

Das Ziel der Untersuchungen über die Verbrennungswärme organischer Körper ist, die Beziehungen zwischen derselben und der Konstitution der Körper nachzuweisen. Eine Untersuchung in dieser Richtung erfordert aber ein Material, dessen einzelne Daten vergleichbar sind, d. h. eine etwa gleichmässige Genauigkeit besitzen, denn die Änderung der Verbrennungswärme, welche einer Änderung im Bau des Moleküls entspricht, geht aus dem Unterschiede zweier experimenteller Daten hervor; nur wenn diese hinlängliche Genauigkeit besitzen, werden solche Unterschiede annähernd genau. Einen sehr beträchtlichen Einfluss übt eine mögliche Ungenauigkeit der Daten auf die aus der Verbrennungswärme berechneten Bildungswärme einer Verbindung aus, denn diese ist die Differenz zwischen der Bildungswärme der Verbrennungsprodukte und der Verbrennungswärme der Verbindung, zweier Werte, die sich nicht weit voneinander entfernen.

In dieser Beziehung bieten die von mir im vierten Bande der „Thermochemischen Untersuchungen" mitgeteilten Daten, denen von Berthelot in „Thermochimie II" zusammengestellten gegenüber, eine grössere Garantie; denn alle von mir mitgeteilten Daten sind Resultate der von mir persönlich durchgeführten experimentellen Untersuchungen, während Berthelots Angaben verschiedenen Ursprung haben; sie sind Resultate, welche teils Berthelot selbst, teils seine Schüler und andere Gelehrte durch Benutzung der kalorimetrischen Bombe gewonnen haben. Durch diese Teilung der Arbeit erhalten die Resultate aber einen geringern Wert, weil nicht alle Experimentatoren gleiche Übung und Zuverlässigkeit besitzen.

In dem Folgenden werde ich die von mir und von Berthelot mitgeteilten experimentellen Resultate miteinander vergleichen. Alle meine Daten beziehen sich auf den gas- oder dampfförmigen Zustand der Verbindungen; Berthelots Tabellen bieten dagegen nur eine verhältnismässig geringe Anzahl von Daten, welche sich auf denselben Zustand beziehen, und nur solche können miteinander verglichen werden.

Als Grundlage für die Vergleichung der nach beiden Methoden gewonnenen Resultate werde ich die für Kohlenwasserstoffe und für die Haloidverbindungen mitgeteilten benutzen, erstere, weil sie stets den Ausgangspunkt für Untersuchungen über Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution bilden und keine experimentelle Schwierigkeit darbieten; letztere, weil eben diese Gruppe Schwierigkeiten darbietet und deshalb besonders geeignet ist, um den relativen Wert der beiden Methoden festzustellen.

I. Kohlenwasserstoffe.

1. In einem kürzlich erschienenen Aufsatze[1]) habe ich die Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme und der Konstitution der Kohlenwasserstoffe entwickelt. Die Untersuchung fusst auf der Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms, welche ich im vierten Bande der „Thermochemischen Untersuchungen", Seite 242 ff., durch besondere Versuche bewiesen habe, indem ich die Verbrennungswärme der vier Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Methan durch sukzessive Substitution der vier Wasserstoffatome durch die Atomgruppe CH_3 entstehen, bestimmt und die nachstehenden Werte gefunden habe.

Die Verbrennungswärme steigt somit proportional mit der Anzahl der durch CH_3 substituierten Wasserstoffatome, wodurch die Gleich-

[1]) Journal für prakt. Chemie [2] 71, 164 (1905).

wertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms, dem Wasserstoff gegenüber, hervorgeht.

Kohlenstoff	Molekular-formel	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen	Unterschied
Methan	$H_4.C$	210·77 Kal.	—
Äthan	$H_3.C.CH_3$	368·99	1. 158·22 Kal.
Propan	$H_2\,C.(CH_3)_2$	527·47	2. 158·35
Trimethylmethan	$H.C.(CH_3)_3$	685·16	3. 158·13
Tetramethylmethan	$C.(CH_3)_4$	844·79	4. 158·50

Die Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms vorausgesetzt, folgt die Grundformel der Beziehung zwischen der Verbrennungswärme des Moleküls C_aH_{2b}, und dessen Konstitution, nämlich:

$$fC_aH_{2b} = a.x + 2by - \Sigma v, \quad (1)$$

in welcher x die Verbrennungswärme jedes Kohlenstoffatoms einer gasförmigen Verbindung bezeichnet, y diejenige jedes an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms, und Σv den Einfluss sämtlicher Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen auf die Grösse der Verbrennungswärme.

Wenn nun p_1, p_2 und p_3 die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, ferner v_1, v_2 und v_3 die jeder Bindung entsprechende Wärmetönung bezeichnet, so erhält man:

$$\Sigma v = p_1v_1 + p_2v_2 + p_3v_3. \quad (2)$$

Die Anzahl sämtlicher Bindungen ist aber von a und b abhängig, und zwar für alle Verbindungen, C_aH_{2b}, in folgender Art:

$$(2a - b) = p_1 + 2p_2 + 3p_3. \quad (3)$$

Aus diesen drei Gleichungen folgt dann die gemeinschaftliche Gleichung für die Beziehung zwischen der Verbrennungswärme und der Konstitution des Kohlenwasserstoffs C_aH_{2b}, nämlich:

$$fC_aH_{2b} = a(x - 2v_1) + b(2y + v_1) + p_2(2v_1 - v_2) + p_3(3v_1 - v_3). \quad (4)$$

Da die vier eingeklammerten Grössen einen konstanten Wert haben, kann man der Gleichung die folgende Form geben:

$$fC_aH_{2b} = a.A + b.B + p_2P_2 + p_3P_3. \quad (5)$$

Die vier Konstanten A, B, P_2 und P_3 lassen sich nun aus den experimentellen Daten auf exaktem Wege ableiten. Für die Paraffine ist p_2 und p_3 gleich Null, und man kann dann den Wert von A und B aus den obigen fünf Daten mittels der Methode der kleinsten Quadrate bestimmen. Man findet alsdann:

$A = 105{\cdot}92$ Kal. $B = 52{\cdot}40$ Kal.[1])

Wenn diese beiden Konstanten bekannt sind, folgt aus der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe mit doppelten oder dreifachen Bindungen der Wert der beiden andern Konstanten:

$P_2 = 16{\cdot}15$ Kal. $P_3 = 44{\cdot}37$ Kal.

2. Mittels dieser Konstanten kann nun die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe berechnet werden; sie ist in der dritten Spalte der folgenden Tabelle enthalten. Ferner enthält die Tabelle in ihrer vierten und sechsten Spalte die von mir und von Berthelot mitgeteilten experimentellen Verbrennungswärmen; und schliesslich in der fünften und siebenten Spalte den Unterschied zwischen dem experimentellen und berechneten Wert. Alle Daten beziehen sich auf Verbrennung bei konstantem Volumen.

Tabelle 1.

Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe im gasförmigen Zustande und bei konstantem Volumen.

Stoff	$C_a H_{2b}$	Berechnet	*Thomsen*		*Berthelot*	
		Kal.	Kal.	Diff.	Kal.	Diff.
Methan	CH_4	210·7	210·8	+ 0·1	212·3	+ 1·6
Äthan	C_2H_6	369·0	369·0	— 0·0	370·8	+ 1·8
Propan	C_3H_8	527·4	527·5	+ 0·1	526·7	— 0·7
Trimethylmethan	C_4H_{10}	685·7	685·2	— 0·5	—	
Tetramethylmethan	C_5H_{12}	844·0	844·8	+ 0·8	—	
Äthylen	C_2H_4	332·8	332·2	— 0·6	339·9	+ 7·1
Propylen	C_3H_6	491·1	491·3	+ 0·2	497·8	+ 6·7
Isobutylen	C_4H_8	649·4	648·9	— 0·5	—	—
Diallyl	C_6H_{10}	929·8	930·8	+ 1·0	902·3	— 27·5
Acetylen	C_2H_2	308·6	309·2	+ 0·6	314·8	+ 6·2
Allylen	C_3H_4	466·9	466·4	— 0·5	471·8	+ 4·9
Dipropargyl	C_6H_6	881·5	881·4	— 0·1	852·1	— 29·4

[1]) Da die Konstanten A und B sich etwa wie 2 : 1 verhalten, kann die Verbrennungswärme der Paraffine mit grosser Annäherung durch die empirische Formel $(3a + 1)\ 52{\cdot}74$ Kal. ausgedrückt werden; denn es ist:

$C_a H_{2a+2}$	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen
CH_4	210·77 = 4.52·69 Kal.
C_2H_6	368·99 = 7·52·71
C_3H_8	527·47 = 10.52·74
C_4H_{10}	685·16 = 13.52·70
C_5H_{12}	844·79 = 14.52·80

Die Übereinstimmung ist aber zufällig und ohne theoretische Bedeutung; sie entsteht dadurch, dass die Wärmetönung der einfachen Bindung zwischen Kohlen-

Ein Blick auf die Zahlen der fünften Spalte zeigt, dass die von mir bestimmten Verbrennungswärmen sämtlicher zwölf Kohlenwasserstoffe mit derjenigen der Gleichung (5) entsprechenden vollständig übereinstimmen; die Unterschiede betragen höchstens 2 Promille der Verbrennungswärme. Dadurch ist die grosse relative Genauigkeit meiner Daten bewiesen, eine Hauptbedingung bezüglich thermochemischer Daten, die als Grundlage für eine Entwicklung ihrer Beziehungen zur Konstitution dienen sollen.

Die siebente Spalte der Tabelle zeigt dagegen die grosse Unregelmässigkeit der von Berthelot mitgeteilten Daten; während die für die Paraffine gegebenen Werte sich denjenigen der berechneten nähern, entfernen sich die Daten der beiden andern Gruppen so stark, und zwar in entgegengesetzten Richtungen, dass es unmöglich ist, die Verbrennungswärme des Diallyls und des Dipropargyls mit derjenigen der andern Kohlenwasserstoffe mit doppelten, resp. dreifachen Bindungen in Einklang zu bringen. Die von Berthelot für Diallyl und Dipropargyl mitgeteilte Verbrennungswärme müsste um etwa 5 % erhöht werden, um eine Übereinstimmung mit derjenigen der andern Kohlenwasserstoffe zu bewerkstelligen.

3. Während die von Berthelot angenommene Verbrennungswärme des Diallyls und des Dipropargyls einem etwa 3 % geringern Wert als der aus meinen Versuchen folgende zeigt, ist das entgegengesetzte für Äthylen, Propylen, Acetylen und Allylen der Fall; seine Daten zeigen eine 1—2 % höhere Verbrennungswärme als die meinigen. Dass auch für diese Daten ein Irrtum seitens Berthelots vorliegt, geht aus einer Vergleichung der Verbrennungswärme dieser Körper mit derjenigen der Paraffine mit gleichgrosser Anzahl Wasserstoffatome im Molekül hervor, denn diese Differenz kann durch viele Daten meiner Untersuchungen kontrolliert werden. Die folgende Tabelle gibt den Unterschied zwischen der Verbrennungswärme von Verbindungen, deren Molekül nur einen Unterschied von einem Atom Kohlenstoff zeigt[1]). Die Verbrennungswärme der Haloidverbindungen bezieht sich auf eine Verbrennung, deren Produkte: Kohlensäure, Wasser und gasförmiges Chlor und Brom sind.

---

stoffatomen und derjenigen der Bindung des Wasserstoffatoms an Kohlenstoff etwa gleich gross ist, und dass die Bildungswärme eines Wassermoleküls etwa gleich der Verbrennungswärme eines Moleküls Kohlenoxyd bei konstantem Volumen ist (67·49 gegen 67·67 Kal.). Als empirische Formel kann dieselbe jedoch mehrfache Anwendung finden.

[1]) Vergl. Thermochemische Untersuchungen 4, 251.

Tabelle 2.

Stoff	Molekularformel	Verbrennungswärme	Unterschied
Äthylen	C_2H_4	332·2 Kal.	121·4 Kal.
Methan	CH_4	210·8	
Propylen	C_3H_6	491·3	122·3
Äthan	C_2H_6	369·0	
Isobutylen	C_4H_8	648·9	121·4
Propan	C_3H_8	527·5	
Chloräthylen	C_2H_3Cl	297·6	121·4
Methylchlorid	CH_3Cl	176·2	
Allylchlorid	C_3H_5Cl	453·7	120·6
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	333·1	
Allylbromid	C_3H_5Br gas	461·1	120·3
Äthylbromid	C_2H_5Br gas	340·8	
Allylmethyläther	$C_3H_5.O.CH_3$	625·7	121·3
Äthylmethyläther	$C_2H_5.O.CH_3$	504·4	

Die fast gleichgrossen Zahlen der letzten Spalte bieten einen neuen Beweis für die grosse relative Genauigkeit meiner Daten; ohne eine solche würden diese Unterschiede sich höchst ungleich gross herausstellen. Der mittlere Wert ist 121·2 Kal. und entspricht in allen Beispielen $x - v_2$, d. h. er ist gleich der Verbrennungswärme eines in einer gasförmigen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatoms vermindert um die Wärmetönung der doppelten Bindung.

Berthelots Daten geben einen Unterschied von 127·6 und 127·0 Kalorien für die zwei von ihm untersuchten Olefine; es wird somit zweifellos, dass die von Berthelot für die Olefine bestimmte Verbrennungswärme um etwa 6 Kal. zu hoch ausgefallen ist.

Auch die Verbrennungswärmen des Acetylens und Allylens sind zu hoch angegeben. Nach meinen Daten ist der Unterschied der Verbrennungswärme von C_3H_4 und CH_4 gleich 255·6 Kal., welcher Wert durch eine Vergleichung meiner Bestimmung der Verbrennungswärme von Propargylmethyläther und Dimethyläther bestätigt wird; denn der Unterschied ist 602·7 — 348·2 Kal. gleich 254·5 Kal. Nach Berthelot wird aber der Unterschied zwischen Allylen und Methan 259·5 Kal., d. h. 4·5 Kal. zu hoch.

4. Aus dem oben Entwickelten geht wohl zweifellos hervor, dass die von Berthelot angegebenen Daten höchst ungleiche Genauigkeit besitzen. Die Ursache dieses Ergebnisses ist in der von Berthelot benutzten Methode zu suchen. Die grössten Abweichungen zeigen die Kohlenwasserstoffe mit doppelten und dreifachen Bindungen, welche bekanntlich leicht mit russender Flamme verbrennen. In meinen Versuchen wurden diese Verbindungen stets mit atmosphärischer Luft oder einer an Sauerstoff reichern Mischung verdünnt, so dass diese

Körper mit fast lichtloser Flamme verbrannten, während die explosive Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe Berthelots sich nicht regulieren lässt. Es ist deshalb kein Wunder, dass die Verbrennungsversuche mit den sehr dichten Dämpfen des Diallyls und Dipropargyls, welche jede zwei doppelte, resp. dreifache Bindungen enthalten, so irrige Resultate gegeben haben, während die Resultate der Verbrennung nach meiner Methode in vollem Einklang mit denjenigen der übrigen Verbindungen stehen und auch durch die Verbrennungswärme analoger Verbindungen aus andern Gruppen völlig bestätigt werden.

5. Auch zwischen der von mir gemessenen und der von Berthelot gegebenen Verbrennungswärme des Benzols zeigt sich ein beträchtlicher Unterschied; dieselbe ist bei konstantem Volumen und für den gasförmigen Zustand:

$$f\,C_6H_6 = \begin{cases} 797{\cdot}9 \text{ Kal. nach } \textit{Thomsen} \\ 782{\cdot}6 \;\text{„} \quad \text{„ } \textit{Berthelot.} \end{cases}$$

Dass auch hier eine Ungenauigkeit in der letztern Angabe vorliegt, folgt aus einer Vergleichung der Verbrennungswärme der Phenylverbindungen mit denjenigen der entsprechenden Äthylverbindungen. Nach meinen Untersuchungen (Thermochemische Untersuchungen IV, 354) ist die Verbrennungswärme derselben, ebenfalls für den dampfförmigen Zustand und für konstantes Volumen:

Verbindung	Verbrennungswärme	Unterschied
$C_6H_5.H$	797·9 Kal.	428·9 Kal.
$C_2H_5.H$	369·0	
$C_6H_5.OH$	767·6	428·3
$C_2H_5.OH$	339·4	
$C_6H_5.O.CH_3$	934·8	430·4
$C_2H_5.O.CH_3$	504·4	
$C_6H_5.Cl$	762·9	429·8
C_2H_5Cl	333·1	

Der Mittelwert der vier Unterschiede ist 429·3 Kal. und entfernt sich höchstens um 1·1 Kal. von den Einzelwerten. Daraus geht hervor, dass auch diese kalorimetrischen Bestimmungen von mir mit fast gleich grosser Genauigkeit durchgeführt sind, und dass die von mir für Benzol gefundene Verbrennungswärme, 797·9 Kal., die richtige ist. Nach Berthelot wird der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen von Benzol und Äthan, 782·6 — 370·8 = 411·8 Kal., und seine Tabellen enthalten keine andere Daten, aus welchen diese Grösse bestätigt werden könnte, während der aus meinen Untersuchungen folgende Unterschied, 428·9 Kal., durch die Verbrennungswärme dreier anderer Gruppen

von Verbindungen bestätigt wird; man darf folglich wohl die von Berthelot angegebene Verbrennungswärme des Benzols als fehlerhaft bezeichnen.

Die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe bildet die Grundlage für theoretische Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme anderer Verbindungen. Nur wenn jene mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt ist, so dass die speziellen Daten vergleichbar werden, kann man allgemeine Schlüsse aus den Daten ableiten. Dass diese Bedingung nicht durch die von Berthelot angegebenen Daten erfüllt ist, habe ich oben nachgewiesen, und dass die Benutzung derselben als Grunglage für theoretische Untersuchungen zu völlig irrigen Schlüssen führen, haben die Arbeiten von P. Lemoult[1]) und D. Lagerlöf[2]) hinlänglich erwiesen.

II. Haloidverbindungen.

1. Die von Berthelot in seinem Tabellenwerke, Thermochimie II, für die Bildungswärme der den Kohlenwasserstoffen entsprechenden Haloidverbindungen zusammengestellten Daten entfernen sich in so hohem Grade von denjenigen, welche aus meinen Untersuchungen hervorgehen, dass die eine oder die andere dieser Gruppen von Daten völlig wertlos sein muss.

Meine Untersuchungen über diesen Gegenstand sind in den „Thermochemischen Untersuchungen", Bd. II, Seite 339—364 und Bd. IV, Seite 77—127 genau beschrieben, und zwar findet man dort nicht allein eine ausführliche Beschreibung der Methode, sondern auch Zeichnungen der benutzten Apparate, alle experimentellen Beobachtungen, nebst Entwicklung der zur Berechnung der Versuche nötigen Formeln, kurz alle Daten, welche erforderlich sind, um dem Leser ein getreues Bild der ganzen Untersuchungen zu geben.

Die von Berthelot und seinen Schülern durchgeführten Untersuchungen findet man stückweise in den Annalen (Ann. Chim. Phys., Compt. rend. usw.) mitgeteilt, aber eine genaue Angabe der experimentellen Einzelheiten fehlt fast überall, so dass es nicht möglich ist, die Zuverlässigkeit der kalorimetrischen Messungen zu beurteilen; nur eine Vergleichung der mitgeteilten Resultate bietet ein Mittel für eine solche Schätzung.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. April 1904.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **69**, 273 u. **513**; **70**, 521.

In meinen Versuchen wurde der fragliche Körper, je nach der Zusammensetzung desselben entweder direkt oder durch atmosphärische Luft, resp. Wasserstoff vergast, in normaler Weise in Sauerstoff verbrannt, und zwar wurde die Verbrennung vollständig reguliert, ehe die Flamme in den Verbrennungsraum des Kalorimeters eingeführt wurde. Von den Verbrennungsprodukten, Wasser, Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Chlor, wurde das Gewicht der drei letzten gleichzeitig bestimmt, wodurch eine Kontrolle für die Genauigkeit der Verbrennung erreicht wurde. Das Gewicht des in jedem Versuche verbrannten Körpers war, je nach der Chlormenge des Moleküls von 1·5 bis 3 g, für die Bromide ca. 3 g und für die Jodide ca. 4 g.

Die von Berthelot und seinen Schülern mitgeteilten Versuche sind dagegen nach der Explosionsmethode, d. h. mittels der kalorimetrischen Bombe, durchgeführt und der zu verbrennende Körper wurde nötigenfalls mit Kampfer versetzt. Von einer normalen Verbrennung kann unter solchen Umständen wohl kaum die Rede sein.

2. Um die von Berthelot mitgeteilte Bildungswärme der fraglichen Verbindungen mit derjenigen, welche aus meinen Versuchen hervorgeht, vergleichen zu können, muss man die erstere einer geringen Änderung unterwerfen, weil dieselbe sich auf Kohlenstoff als Diamant mit der Verbrennungswärme von 94·31 Kal. für ein Atomgewicht Kohlenstoff und auf Wasserstoff mit einer Verbrennungswärme von 34·50 Kal. für ein Atomgewicht Wasserstoff bezieht, während die von mir angegebene Bildungswärme auf amorphen Kohlenstoff mit der Verbrennungswärme 96·96 Kal. und auf Wasserstoff mit der Verbrennungswärme 34·18 Kal. fusst. Wenn die fragliche Verbindung der Formel $C_\alpha H_\beta Q_\gamma$ entspricht, muss man deshalb die von Berthelot angegebenen molekularen Bildungswärmen um $\alpha . 2{\cdot}65 - \beta . 0{\cdot}32$ Kal. erhöhen, damit sie mit den meinigen direkt vergleichbar werden. Ferner müssen jene Daten, welche alle für eine Bildung der Verbindung bei gewöhnlichem Luftdrucke gültig sind, auf diejenige bei konstantem Volumen berechnet werden; die Berichtigung beträgt $-(\beta + \gamma - 2)\, 0{\cdot}29$ Kal.; die ganze Änderung der ursprünglichen Daten Berthelots wird alsdann:

$$\alpha . 2{\cdot}65 - \beta . 0{\cdot}32 - (\beta + \gamma - 2)\, 0{\cdot}29 \text{ Kal.}$$

Die folgende Tabelle gibt nun in der mit R bezeichneten Spalte die von Berthelot mitgeteilten ursprünglichen Daten, dagegen in der Spalte R_1 die in der besprochenen Art geänderten Daten, welche nun mit den meinigen direkt vergleichbar sind und sich wie diese auf eine Bildung der fraglichen Verbindung aus amorphem Kohlenstoff, gas-

förmigem Chlor, dampfförmigem Brom und Jod, bei konstantem Volumen der Bestandteile und der Verbindung, beziehen. Zur Vergleichung habe ich die Bildungswärme des Methans und des Äthylens der Tabelle beigefügt.

Tabelle 3.

Bildungswärme der Haloidverbindungen im gas- oder dampfförmigen Zustande und bei konstantem Volumen.

Stoff	Molekularformel	*Berthelot*		*Thomsen*
		R	R_1	
Methylchlorid	CH_3Cl	29·0 Kal.	30·1 Kal.	21·97 Kal.
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	39·1	41·5	29·55
Propylchlorid	C_3H_7Cl	—	—	36·02
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	—	—	43·05
Amylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	43·3	50·1	50·18 ber.
Monochloräthylen	C_2H_3Cl	—	—	— 2·46
Monochlorpropylen	C_3H_5Cl	—	—	+ 7·25
Allylchlorid	C_3H_5Cl	—	—	+ 5·94
Phenylchlorid	C_6H_5Cl	—	—	— 12·38
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	—	—	+ 33·12
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	34·4	37·3	33·07
Chloracetol	$C_3H_6Cl_2$	—	—	40·34
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	31·4	32·8	—
Chloroform	$CHCl_3$	46·6	48·3	23·53
Monochloräthylenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	—	—	32·83
Perchlormethan	CCl_4	68·5	70·6	20·45
Perchloräthylen	C_2Cl_4	45·5 flüss.	49·6 flüss.	— 1·73
Perchloräthan	C_2Cl_6	108·0 kr.	106·3 kr.	—
Methylbromid	CH_3Br_{gas}	17·4	18·4	+ 14·21
Äthylbromid	$C_2H_5Br_{gas}$	31·6	34·1	21·84
Propylbromid	$C_3H_7Br_{gas}$	—	—	29·11
Allylbromid	$C_3H_5Br_{gas}$	—	—	— 1·50
Methyljodid	CH_3J_{gas}	15·9	17·0	+ 2·84
Äthyljodid	$C_2H_5J_{gas}$	24·0	26·5	9·93
Methan	CH_4	18·8	19·6	21·17
Äthan	C_2H_6	23·3	25·5	27·40
Äthylen	C_2H_4	— 14·6	— 11·0	— 3·29

3. Die Tabelle enthält in ihrer vierten und fünften Spalte die Grösse der Bildungswärmen der Haloidverbindungen, so wie sie einerseits aus den Angaben Berthelots, anderseits aus meinen Untersuchungen folgen. Die Unterschiede sind so beträchtlich, dass sie die Grenze der Beobachtungsfehler weit überschreiten, und deshalb nur aus einer Unzuverlässigkeit der benutzten kalorimetrischen Methoden entspringen können. Zur Entscheidung der Frage, welche der benutzten Methoden die zuverlässigsten Resultate gegeben hat, lasse ich jetzt die Zahlen selbst reden.

Die vier ersten Werte geben die Bildungswärmen der den Paraffinen entsprechenden Monochloriden. Wie in allen homologen Gruppen findet eine einfache Beziehung zwischen der Bildungswärme des Moleküls und der Konstitution desselben statt. Für die Bildung der gasförmigen Verbindung $C_a H_{2a+1} Cl$ aus amorphem Kohlenstoff, gasförmigem Wasserstoff und Chlor, gilt die Formel:

$$(C^a, H^{2a+1}, Cl) = 15\cdot13 \text{ Kal.} + a \,.\, 7\cdot01 \text{ Kal.};$$

die berechneten Werte werden alsdann:

Stoff	Versuch	Berechnung	Unterschied
CH_3Cl	21·97 Kal,	22·14 Kal.	— 0·17
C_2H_5Cl	29·55	29·15	+ 0·40
C_3H_7Cl	36·02	36·16	— 0·14
C_4H_9Cl	43·05	43·17	— 0·12
$C_5H_{11}Cl$	—	50·18	—

Der Unterschied zwischen Versuch und Berechnung überschreitet nicht ein Promille der Verbrennungswärme der fraglichen Verbindung. Dagegen entfernen sich die Werte Berthelots für Methyl- und Äthylchlorid um resp. 8 und 12 Kal. von meinen Werten.

Für die Verbindung $C_5H_{11}Cl$ gibt die Formel 50·18 Kal., während Berthelot den Wert 50·1 Kal. hat. Hier ist somit eine völlige Übereinstimmung, die einzigste in der ganzen Tabelle. Aber Berthelots Wert ist in diesem Falle nicht ein Resultat einer Verbrennung des Körpers in der kalorimetrischen Bombe, sondern einfach aus der von Favre und Silbermann gemessenen Verbrennungswärme des Amylens und aus der von Berthelot gemessenen Wärmetönung der Reaktion von Chlorwasserstoff auf Amylen, abgeleitet; letztere Bestimmung bietet keine Schwierigkeiten dar.

Die Bildungswärme entsprechender Chloride, Bromide und Jodide zeigen nach meinen Versuchen einen konstanten Unterschied; Berthelots Zahlen bieten dagegen keine solche Regelmässigkeit. Nach der obigen Tabelle 2 beträgt der Unterschied zwischen der Bildungswärme für:

	Methyl-	Äthyl-	Propyl-	Allyl-	
Chlorid—Bromid	7·76	7·71	6·91	7·44 Kal.	*Thomsen*
	11·7	7·4	—	— „	*Berthelot*
Bromid—Jodid	11·37	11·91	—	— „	*Thomsen*
	1·4	7·6	—	— „	*Berthelot*

Der Unterschied zwischen der Bildungswärme zweier benachbarten Glieder einer Gruppe von homologen Verbindungen muss angenähert konstant sein; auch diese Forderung erfüllen meine Werte, dagegen zeigen Berthelots grössere Abweichungen.

	Chlorid	Bromid	Jodid	
Äthyl—Methyl	7·6	7·6	7·1	*Thomsen*
	11·4	15·7	9·5	*Berthelot*

Hier, wie oben, entspringen die ungleich grossen Unterschiede aus mangelhafter Genauigkeit der Zahlen, welche von Berthelot angegeben sind.

Ferner muss die Bildungswärme zweier analoger Verbindungen, deren Moleküle sich nur durch ein Atom Kohlenstoff unterscheiden, einen etwa gleich grossen Unterschied zeigen. Aus meinen Zahlenwerten erhält man die folgenden Unterschiede:

Monochloräthylen — Methylchlorid = — 24·4 Kal.
Monochlorpropylen — Äthylchlorid = — 22·3
Allylchlorid—Äthylchlorid = — 23·6
Perchloräthylen—Perchlormethan = — 22·2

Die Gleichförmigkeit dieser, sowie der schon oben besprochenen Unterschiede der Bildungswärme zweier Verbindungen zeigt, dass meine Zahlen alle etwa gleich grosse Genauigkeit besitzen, während die von Berthelot mitgeteilten Daten eine sehr ungleiche Genauigkeit haben.

4. Einen höchst wichtigen Beitrag zur Beurteilung der Genauigkeit der von Berthelot nach der Explosionsmethode bestimmten Grössen bietet eine Vergleichung der Bildungswärme des Methans mit den Bildungswärmen der aus dem Methan abgeleiteten Chloride. Die Tabelle 2 enthält die folgenden Daten:

Stoff	Molekularformel	Bildungswärme bei konstantem Volumen		
		Thomsen	*Berthelot*	
Methan	CH_4	21·2 Kal.	19·6 Kal.	
				10·5
Methylchlorid	CH_3Cl	22·0	30·1	
				2·7
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	—	32·8	
				15·5
Chloroform	$CHCl_3$	23·5	48·3	
				22·3
Perchlormethan	CCl_4	20·5	70·6	

Der Unterschied zwischen den von mir und den von Berthelot mitgeteilten Daten ist enorm; während die Bildungswärme der Verbindungen nach meinen Versuchen etwa gleich gross ist (20·5 bis 23·5 Kal.), bewegen Berthelots Resultate sich von 19·6 bis 70·6 Kal. Aus meinen Daten folgt, dass Chlor und Wasserstoff etwa gleich grossen Einfluss auf die Bildungswärme des Moleküls ausüben, während Berthelots Daten fordern, dass die Wärmetönung, welche der Bindung der Chloratome an Kohlenstoff entspricht, diejenige der Bindung des Wasserstoffs an Kohlenstoff mehrfach überschreitet.

Die starke Unregelmässigkeit der Differenzen zwischen den fünf

von Berthelot mitgeteilten Daten deutet zweifellos auf eine beträchtliche Ungenauigkeit derselben hin, denn dem Austausche von einem Atom Wasserstoff des Methans gegen Chlor sollte einer Wärmetönung von 10·5 Kal. entsprechen; das zweite Chloratom sollte dagegen nur einen Unterschied von 2·7 Kal. hervorbringen. Eine Substitution der ersten Hälfte des Wasserstoffs im Methan durch ein Molekül Chlor sollte die Bildungswärme um 13·2 Kal. erhöhen, während ein Ersatz der letzten Hälfte des Wasserstoffs im Methan ebenfalls durch ein Molekül Chlor eine fernere Erhöhung der Bildungswärme mit 37·8 Kal. hervorbringen sollte; das wäre doch wohl Unsinn!

Die Chlorsubstitutionprodukte des Äthans bieten nach Berthelots Daten ähnliche Abnormitäten. Die Tabelle 2 enthält die folgenden Daten bezüglich der Bildungswärme dieser Körper:

	Thomsen	*Berthelot*	
Äthan, C_2H_6	27·4 Kal.	25·5 Kal.	} + 16·0
Äthylchlorid, C_2H_5Cl	29·6	41·5	
Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	33·1	—	} — 4·2
Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	33·1	37·3	
Monochloräthylenchlorid, $C_2H_3Cl_3$	32·8	—	
Perchloräthan, C_2Cl_6	—	106·3 kristall.	

Nach meinen Daten zeigt die Bildungswärme der vier untersuchten Substitutionsprodukte, 29·6 bis 33·1 Kal., nur einen geringen Unterschied; sie fällt etwas höher aus als für Äthan, denn die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen haben in den Haloidverbindungen einen etwas höhern Wert als in den Kohlenwasserstoffen. Die von mir bestimmten Bildungswärmen führen somit für die Substitutionsprodukte des Äthans und des Methans zu demselben Schluss, dass die Chloratome und Wasserstoffatome des Moleküls einen etwa gleichgrossen Einfluss auf die Bildungswärme desselben ausüben.

Nach Berthelots Daten sollte die Bildungswärme des Moleküls C_2H_6 durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor für das erste Chloratom um 16·0 Kal. erhöht werden, für das zweite dagegen um 4·2 Kal. vermindert werden! Für Perchloräthan, C_2Cl_6, ist die Bildungswärme nach Berthelot 106·3 Kal. für die Verbindung im festen Zustande; selbst wenn man dieselbe mit ca. 10 Kal. vermindert, um sie mit derjenigen der gasförmigen Verbindungen vergleichbar zu machen, bleibt doch ein Rest von 96 Kal., was wohl völlig mit den übrigen Daten unvereinbar ist. Die Zahlen von Berthelot sind folglich auch hier höchst ungenau.

Eine dritte Gruppe bilden die dem Äthylen entsprechenden

Substitutionsprodukte. Nach der Tabelle 2 ist die Bildungswärme derselben:

	Thomsen	*Berthelot*
Äthylen, C_2H_4	— 3·3	— 11·0
Monochloräthylen, C_2H_3Cl	— 2·5	—
Perchloräthylen, C_2Cl_4	— 1·7 gas	+ 49·6 flüssig

Auch hier zeigt sich nach meinen Daten dieselbe Erscheinung; die Bildungswärme des Äthylens und der Chlorsubstitutionsprodukte ist fast gleich gross. Für flüssiges C_2Cl_4 findet Berthelot 49·6 Kal., was etwa 43 Kal. für die Bildungswärme des gasförmigen Körpers geben würde; nach meiner direkten Bestimmung ist die Bildungswärme — 1·7, nach Berthelot ca. + 43 Kal.; es ist hier, wie oben, ein enormer Unterschied zwischen unsern Resultaten.

Auch andere der in der obigen Tabelle enthaltenen, von mir bestimmten Daten bestätigen die Zuverlässigkeit des allgemeinen Resultats, dass Chlor und Wasserstoff etwa gleichgrossen Einfluss auf die Bildungswärme des Moleküls ausüben; so ist z. B. die Bildungswärme für:

Benzol, C_6H_6	— 13·7 Kal.	*Thomsen*
Phenylchlorid, C_6H_5Cl	— 12·4	

beide Körper als gasförmig angenommen; in Berthelots Tabelle fehlen die zur Vergleichung entsprechenden Daten.

5. Die Bildungswärme der Bromide und Jodide läuft nach meinen Daten parallel mit derjenigen der entsprechenden Chloride, der Unterschied ist konstant (siehe oben II, 3). Die entsprechenden Daten Berthelots sind dagegen sehr unregelmässiger Art. Es ist die Bildungswärme derselben zufolge obiger Tabelle:

	Thomsen	*Berthelot*
Methylbromid, CH_3Br	14·2 Kal.	18·4 Kal.
Äthylbromid, C_2H_5Br	21·8	34·1
Propylbromid, C_3H_7Br	29.1	—
Allylbromid, C_3H_5Br	— 1·5	—
Methyljodid, CH_3J	+ 2·8	17·0
Äthyljodid, C_2H_5J	+ 9·9	26·5

Nach meinen Daten ist der Unterschied zwischen der Bildungswärme der Bromide und Jodide durchschnittlich 11·6 Kal.; nach Berthelot dagegen 1·4 und 7·6 Kal., resp. für die Methyl- und Äthylverbindung. Hier, wie vorher, ist der Unterschied zwischen Berthelots und meinen Daten sehr beträchtlich.

Schlusswort.

Die vorliegende Untersuchung über den relativen Wert der zur Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger organischer Körper benutzten kalorimetrischen Methoden, die Methode der normalen Verbrennung und die Explosionsmethode, fusst ausschliesslich auf den numerischen Daten derselben. Das allgemeine Resultat ist folgendes:

a. Die von mir ausgebildete Methode der normalen Verbrennung, welche zur Bestimmung der in „Thermochemische Untersuchungen", Bd. II und Bd. IV mitgeteilten Daten benutzt worden ist, hat überall zu Resultaten geführt, deren Gleichwertigkeit sowohl aus einer Vergleichung der für die einzelnen Glieder einer Gruppe von homologen Verbindungen erreichten Daten, als derjenigen der verschiedenen Gruppen hervorgeht. Die von mir in dieser Weise bestimmten Daten besitzen somit eine grosse relative Genauigkeit und sind deshalb auch als Grundlage für Entwicklung der Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution der organischen Verbindungen besonders geeignet.

b. Die von M. Berthelot in seinem Tabellenwerk: „Thermochimie II", als Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen mitgeteilten Daten sind fast alle durch Benutzung der Explosionsmethode (die kalorimetrische Bombe) gewonnen. Die für die Gruppen der Kohlenwasserstoffe und der denselben entsprechenden Haloidverbindungen erreichten numerischen Daten zeigen überall grosse Unregelmässigkeiten, sowohl wenn man die Daten der einzelnen Glieder einer homologen Gruppe oder diejenigen verschiedener Gruppen miteinander vergleicht. Die relative Genauigkeit dieser Daten ist somit überall sehr gering, und viele derselben, wie diejenigen für Diallyl, Dipropargyl und der Mehrzahl der Haloidverbindungen erreichten, sind nur als Resultate misslungener Versuche anzusehen. Die besprochenen Daten der Tabellen der „Thermochimie II" sind deshalb auch völlig ungeeignet, als Grundlage für Untersuchungen über Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution der besprochenen flüchtigen Verbindungen zu dienen; man wird durch dieselben nur irre geleitet.

Kopenhagen, Januar 1905.

Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Enzym des Blutes. II.[1])

Von

George Senter[2]).

In meiner frühern Abhandlung[3]) ist gezeigt worden, dass die Eigenschaft des Blutes, Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zu spalten, einem Stoffe von enzymatischem Charakter zuzuschreiben ist, welcher mit dem Namen „Hämase“ bezeichnet wurde. Die Trennung dieses Enzyms von Hämoglobin und andern Bestandteilen des Blutes ist daselbst beschrieben und die chemische Dynamik der Reaktion zwischen ihm und Wasserstoffsuperoxyd eingehend erörtert worden. Es ist bewiesen worden, dass die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Hämase tatsächlich eine katalytische Wirkung ist, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnter Lösung genau dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, indem sie proportional der vorhandenen Enzymmenge und der Wasserstoffsuperoxydkonzentration ist.

Der hier in Frage kommende Fall von Katalyse eignet sich ausgezeichnet zu einer gründlichen Untersuchung, da das Enzym in wässerigen Lösungen bei 0° äusserst beständig ist, und da keinerlei stereochemische Komplikationen auftreten, wie bei den Enzymen, welche auf Zuckerarten wirken. Aus einem genauen Vergleich zwischen der Wirkung von Hämase und von kolloidalem Platin auf Wasserstoffsuperoxyd ergab sich, dass kein wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkung von Enzymen und von anorganischen Katalysatoren besteht. Die Platin- und die Hämasekatalyse werden durch die gleichen Gesetze geregelt.

Seit der Veröffentlichung meiner frühern Abhandlung sind weitere Untersuchungen über ähnliche Enzyme von Vandevelde[4]), Wender[5]),

---

[1]) Diese Abhandlung ist schon in etwas verkürzter Form in den „Proceedings of the Royal Society London“ veröffentlicht worden.

[2]) Übersetzt von W. Neumann.

[3]) Diese Zeitschr. 44, 257 (1903).

[4]) Hofmeisters Beiträge zur chemischen Physiologie 5, 558 (1904).

[5]) Chemiker-Zeitung 1904, 38 Nr. 24.

Issajew[1]), Liebermann[2]) u. a. ausgeführt worden. Wender hat gezeigt, dass die Fähigkeit der Hefe, Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zu zersetzen, nicht von der Zymase herrührt, sondern von einem zu der Klasse der Superoxydasen oder Katalasen gehörenden Enzyme. Issajew hat dieses Enzym aus der Hefe isoliert und hat die chemische Dynamik der Reaktion zwischen demselben und Wasserstoffsuperoxyd einem genauen Studium unterworfen mit Hilfe der von mir bei der Hämaseuntersuchung angewendeten Methode. Die bisher erzielten Resultate stimmen fast in jeder Beziehung mit den bei dem Blutenzym erhaltenen überein, so dass die beiden Enzyme eng verwandt, wenn nicht identisch, sind. Der einzige Punkt in Issajews Abhandlung, welcher besonderer Erwähnung bedarf, ist das Ergebnis seiner Untersuchung über die Wirkung von Schwefelsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die unter der Annahme, dass die Reaktion nach der ersten Ordnung verläuft, berechneten „Konstanten" zeigen einen starken Abfall. Ich habe gezeigt[3]), dass die Reaktion in Gegenwart von Salz- und Essigsäure eine Reaktion erster Ordnung ist, und es wird in der vorliegenden Abhandlung bewiesen werden, dass dies bei Säuren ganz allgemein zutrifft. Diese Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Säure, vor der Zugabe des Peroxyds, eine kurze Zeitlang mit dem Enzym in Berührung gelassen wurde, und es stellte sich heraus, dass die Verzögerung die gleiche war, ob die „Inkubationszeit" fünf Minuten oder zwei Stunden betrug. Werden hingegen Säure und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig zu der Enzymlösung hinzugefügt, so bedarf es einer kurzen Zeit, bis die Säure ihre volle verzögernde Wirkung ausüben kann, und die „Konstanten" müssen daher zweifellos während der ersten Minuten abnehmen. Issajew macht keine Angaben darüber, in welcher Reihenfolge die Substanzen gemischt wurden. Aus dem oben Gesagten ergibt sich, dass dies von wesentlicher Bedeutung ist.

Liebermann hat eine Reihe interessanter Arbeiten über die Katalyse der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch kolloidales Platin und die „Fermente" im Malzauszug veröffentlicht. Ein oder zwei Punkte aus der Abhandlung über letztern Gegenstand mögen hier hervorgehoben werden. Liebermann misst die Wirksamkeit seiner Lösungen durch Bestimmung des Volumens Sauerstoff, welches aus einer Wasserstoffsuperoxydlösung während einer bestimmten Zeit durch eine gemessene Menge Malzauszug in Freiheit gesetzt wird. Dies ist, infolge

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **42**, 102 (1904).
[2]) Pflügers Archiv **104**, 176 (1904).
[3]) Loc. cit. S. 297.

der Übersättigungen der Lösungen an Sauerstoff, eine sehr ungenaue Methode, wenn nur kleine Gasmengen gemessen werden. In der grossen Mehrheit seiner Versuche misst Liebermann $^1/_2$—1 ccm Sauerstoff über 10 ccm Flüssigkeit, wobei die Übersättigung so weit als möglich dadurch aufgehoben wird, dass der Lösung durch Öffnen eines Hahnes nach einiger Zeit gestattet wird, in einen andern Teil des Apparates hinabzufliessen. Diese Vorsichtsmassregel mag genügen, wenn das Gesamtvolumen des nach einer bestimmten Zeit entwickelten Gases bestimmt werden soll — und bei vielen seiner Versuche ist nur dies erforderlich —, aber da bei dem Apparat ein Schütteln der Lösung während des Versuches unmöglich ist, so können keine sehr bestimmten Schlüsse aus der Geschwindigkeit der Gasentwicklung gezogen werden.

In seiner Untersuchung über den Mechanismus der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Enzyme hat Liebermann[1]) Versuche ausgeführt, welche zu zeigen scheinen, dass, wenn die Zersetzung in Gegenwart von Guajaktinktur oder Indigo ausgeführt wird, die Sauerstoffentwicklung viel langsamer ist. Hieraus sollte der Schluss gezogen werden, dass der Sauerstoff zur Oxydation des Guajaks oder des Indigos verbraucht wird. Nach dem oben Gesagten ist es nicht statthaft, aus der beobachteten Verzögerung in Gegenwart von Guajaktinktur bestimmte Schlüsse zu ziehen, hingegen unterliegen die Versuche mit Indigo kaum dem gleichen Einwande. Bei denselben betrug die Menge des entwickelten Sauerstoffs $^3/_4$ ccm, wenn 5 ccm Malzauszug, 5 ccm H_2O_2 und 1 ccm Wasser gemischt wurden, während andererseits keine Gasentwicklung stattfand, wenn das Wasser durch 1 ccm Indigolösung ersetzt wurde. In einem andern Teil seiner Abhandlung erwähnt Liebermann, dass 5 ccm Indigolösung (vermutlich dieselbe Lösung) 0·7 ccm einer $^1/_{100}$ prozentigen $KMnO_4$-Lösung zur völligen Entfärbung bedürfen, woraus sich leicht berechnen lässt, dass 1 ccm Indigolösung nur $^1/_{450}$ ccm Sauerstoff zur vollständigen Oxydation erfordern würde. Es ist daher ersichtlich, dass ein anderer Grund für das Ausbleiben der Sauerstoffentwicklung in Gegenwart von Indigo gesucht werden muss. Möglicherweise geht die Wirkung von der Schwefelsäure der Indigolösung aus, da die Zersetzung von H_2O_2 durch Enzyme durch geringe Spuren von Säuren bekanntlich gehemmt wird.

In meiner frühern Abhandlung[2]) ist gezeigt worden, dass Indigolösung nicht entfärbt wird, selbst wenn eine sehr kräftige Zersetzung von H_2O_2 stattfindet. Liebermann bestätigt dieses Resultat, findet

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit. S. 276.

aber nichtsdestoweniger, dass die sehr langsame Entfärbung in Gegenwart von H_2O_2 viel rascher verläuft, wenn Malzauszug zugegen ist, als wenn er nicht vorhanden ist. Dies ist sehr leicht durch die Annahme zu erklären, dass ein anderes Sauerstoff übertragendes Enzym, eine Peroxydase, in geringer Menge gegenwärtig ist, und diese Folgerung wird durch Liebermanns eigene Beobachtung gestützt, dass die Lösung durch Erhitzen die Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, nicht aber die Fähigkeit, Indigolösung zu entfärben, einbüsst.

In einer neuern Arbeit[1]) hat sich Loew gegen meine Verwendung des Ausdrucks „Superoxydasen" für die Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Enzyme und der Bezeichnung „Hämase" für das im Blute vorkommende Enzym dieser Klasse ausgesprochen. Zur Klarstellung sei daran erinnert, dass im Jahre 1898, lange vor der Veröffentlichung von Loews Abhandlung Raudnitz[2]) die Ansicht geäussert hatte, dass die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, keine allgemeine Eigenschaft der Enzyme sei, sondern nur einer bestimmten Klasse derselben zukomme. Kurz nach der Veröffentlichung von Loews Arbeit, aber augenscheinlich ohne Kenntnis derselben, schlug Raudnitz[3]) für diese Gruppe von Enzymen den Namen „Superoxydasen" vor. In meiner frühern Abhandlung habe ich den von Raudnitz vorgeschlagenen Namen dem Loewschen vorgezogen, da er in Übereinstimmung mit der gebräuchlichen Bezeichnungsweise der Enzyme die Substanzen angibt, auf welche diese Enzyme wirken. Anderseits könnte der Name „Katalase" mit dem gleichen Recht auf jedes andere Enzym angewendet werden, da alle diese Stoffe unter geeigneten Bedingungen katalytisch wirken. Obgleich der Ausdruck „Superoxydasen" an sich vorzuziehen wäre, so halte ich den Gebrauch der Bezeichnung „Katalasen" für zweckmässiger, da sie jetzt ziemlich allgemein gebraucht wird. In der vorliegenden Abhandlung wird der Ausdruck Katalasen zur Bezeichnung einer bisher fast noch garnicht untersuchten Klasse von Enzymen gebraucht, welche die gemeinsame Eigenschaft besitzen, Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zu spalten. In meiner frühern Abhandlung ist zum ersten Male bestimmt gezeigt worden, dass die katalytische Wirkung von Blut auf Wasserstoffsuperoxyd einem Enzym zuzuschreiben ist, und da dies das einzige Enzym war, dessen Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd genau untersucht worden war, so ist ihm der Name Hämase gegeben worden. Bis mehr über die andern Glieder dieser Gruppe

[1]) Pflügers Archiv **100**, 332 (1903).
[2]) Centralblatt für Physiologie **12**, 790 (1898).
[3]) Zeitschr. f. Biologie **42**, 92.

bekannt ist, scheint es wünschenswert, den Namen beizubehalten, um damit einen Stoff zu bezeichnen, der in den meisten Hinsichten genau bekannt ist.

In meiner frühern Abhandlung wurden einige vorläufige Beobachtungen über die Wirkung verschiedener Substanzen auf die Hämasekatalyse von H_2O_2 beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse weiterer Versuche mit „Giften" angegeben und die Resultate mit den von andern Forschern bei andern Enzymwirkungen und bei der Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidale Metalle erhaltenen verglichen.

Messungsmethode.

Die Messmethode war genau die gleiche, wie die in meiner frühern Abhandlung beschriebene. Alle angegebenen Versuche wurden in einem Thermostaten bei 10° ausgeführt, da das Arbeiten bei dieser Temperatur bequemer war als bei 0°, und die Oxydation des Enzyms bei der höhern Temperatur und bei den angewendeten Verdünnungen nicht in Betracht kam. Die anfängliche Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds war in allen Fällen angenähert $^1/_{200}$-molar. 100 ccm dieser Peroxydlösung wurden mit 90 ccm der Enzymlösung, welche vorher mit dem „Gift" (10 ccm) versetzt worden war, gemischt, und 25 ccm dieser Mischung wurden mit $^1/_{500}$-molarer $KMnO_4$-Lösung titriert.

Fast alle Stoffe, die bei den Versuchen Verwendung fanden, waren von Kahlbaum bezogen worden, die andern waren die reinsten, welche in London erhältlich waren. Das Wasser, welches zu den Verdünnungen gebraucht wurde, war destilliertes Wasser, aus dem das Kohlendioxyd mittels eines durchgeleiteten Luftstromes entfernt worden war.

Einwirkung von Säuren auf die Reaktion.

In der frühern Abhandlung ist der Einfluss von HCl, HNO_3 und CH_3COOH auf die Reaktionsgeschwindigkeit erörtert worden. Es war gefunden worden, dass diese Säuren den Vorgang erheblich verzögerten, dass indessen diese Veränderung keine dauernde war, da sich nach der Neutralisation die ursprüngliche Geschwindigkeit wieder einstellte. Es sind jetzt systematische Versuche mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Benzoesäure und Bernsteinsäure bei 10° ausgeführt worden; einige von den Resultaten werden unten angeführt. Da die Details der einzelnen Messungen genau mit denjenigen übereinstimmen, welche in meiner frühern Arbeit ausführlich mitgeteilt worden sind, so sollen hier nur die „Konstanten" der Reaktionen angegeben werden. Dieselben wurden nach der Formel für monomolekulare Reaktionen

$$0{\cdot}4343\ K = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2}$$

berechnet, wo c_1 und c_2 zwei aufeinander folgenden Messungen entsprechen, und $t_2 - t_1$ das Zeitintervall zwischen denselben bedeutet.

Tabelle 1.

Inkubationszeit $^1/_2$ Stunde.

Säure	Konzentration der Säure	*H*-Ion-Konzentration	Konstante
Salzsäure	$^1/_{10000}$-norm.	$^1/_{10000}$-norm.	0·0015
"	$^1/_{20000}$ "	$^1/_{20000}$ "	0·0034
"	$^1/_{40000}$ "	$^1/_{40000}$ "	0·0074
"	$^1/_{100000}$ "	$^1/_{100000}$ "	0·0150
Schwefelsäure	$^1/_{20000}$ "	$^1/_{20000}$ "	0·0035
"	$^1/_{40000}$ "	$^1/_{40000}$ "	0·0072
"	$^1/_{100000}$ "	$^1/_{100000}$ "	0·0150
Salpetersäure	$^1/_{40000}$ "	$^1/_{40000}$ "	0·0003
"	$^1/_{100000}$ "	$^1/_{100000}$ "	0·0020
Essigsäure	$^1/_{1333}$ "	$^1/_{10000}$ "	0·0041
"	$^1/_{2666}$ "	$^1/_{13000}$ "	0·0049
Benzoesäure	$^1/_{4000}$ "	$^1/_{11000}$ "	0·0019
"	$^1/_{10000}$ "	$^1/_{19000}$ "	0·0035
"	$^1/_{25000}$ "	$^1/_{37000}$ "	0 0078
Bernsteinsäure	$^1/_{10000}$ "	$^1/_{18200}$ "	0·0029
"	$^1/_{25000}$ "	$^1/_{36000}$ "	0·0070
Ohne Säure		$^1/_{\infty}$ "	0·0300

Es sei hier erwähnt, dass, obgleich zwecks Raumersparnis nur eine Serie von Resultaten mitgeteilt worden ist, drei Versuchsreihen zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Enzympräparaten ausgeführt wurden, so dass die Ergebnisse als verlässlich betrachtet werden können. Der absolute Wert der Verzögerung variiert etwas, je nach der benutzten Enzymlösung, aber die relativen Werte sind in allen Fällen dieselben.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass während Salzsäure und Schwefelsäure, welche unter den Versuchsbedingungen vollständig dissociiert sind, in äquivalenten Konzentrationen genau die gleiche Verzögerungen hervorrufen, Benzoesäure, Bernsteinsäure und Essigsäure, welche nur teilweise dissociiert sind, in äquivalenten Konzentrationen eine erheblich geringere Wirkung ausüben. Wenn dagegen die Konzentration der *H*-Ionen in Betracht gezogen wird (siehe dritte Kolonne), so zeigt sich, dass die vier ersten Säuren genau die gleiche Verzögerung bewirken, mit andern Worten, die Verzögerung ist proportional der Wasser-

stoffionkonzentration. Salpetersäure ist stärker, Essigsäure weniger giftig, als nach der vorhandenen H-Ionkonzentration zu erwarten wäre. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass in diesen Fällen die andern Ionen einen nennenswerten Einfluss ausüben. Dies ist tatsächlich der Fall. Es ist früher gezeigt worden, dass Nitration in ganz enormer Weise verzögert, und in der vorliegenden Arbeit (Seite 684) wird gezeigt werden, dass Acetation eine beträchtliche, beschleunigende Wirkung hervorbringt.

Es ist von Interesse, diese Ergebnisse mit denjenigen von Kahlenberg[1]) und andern über die Giftwirkung von Säuren auf kleine Pflanzen und auf Fische und auch mit denjenigen von andern Forschern über den Einfluss von Säuren auf Enzymwirkungen zu vergleichen. Kahlenberg hat diese Frage vornehmlich wegen ihrer Beziehung zur Theorie der elektrolytischen Dissociation untersucht, und er findet, dass obgleich die Giftwirkung in erster Linie der H-Ionkonzentration proportional zu sein scheint, sich häufig sekundäre Wirkungen geltend machen, welche vermutlich durch andere Ionen, die undissociierten Moleküle und vielleicht durch andere Ursachen hervorgerufen werden. So bewirkten in einer Versuchsreihe $^1/_{1000}$-norm. Lösungen von H_2SO_4, HCl und HNO_3 fast genau die gleiche Verzögerung, während $^1/_{50}$-norm. Essigsäure ($^1/_{1700}$-norm. in Bezug auf H-Ion) giftiger war, als $^1/_{1000}$-norm. HCl. Ähnliche Resultate wurden von Cameron und Breazeale[2]) mit Keimlingen erhalten. Sie finden gleichfalls, dass Essigsäure giftiger ist, als ihrer H-Ionkonzentration entspricht. Es ist hervorzuheben, dass diese Versuche nicht der gleichen Genauigkeit fähig sind, wie die in dieser Abhandlung beschriebenen, da nur ein einziger Versuch mit jedem Versuchsobjekt ausgeführt werden kann, und von dem letztern nie zwei die gleiche Beschaffenheit besitzen. Diese Fehlerquelle kann allerdings wesentlich eingeschränkt werden, wenn man das Mittel aus einer grossen Zahl von Versuchen zieht. Ferner ist nach der Natur der Versuche anzunehmen, dass das relative Diffusionsvermögen der verschiedenen Säuren eine wichtige Rolle spielen wird. Dieser Umstand mag die abnormen, mit Essigsäure erhaltenen Resultate erklären. Bezüglich des Einflusses von Säuren auf Enzymwirkungen sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, ohne dass allgemeine Schlüsse aus den Resultaten gezogen worden wären. In vielen Fällen verzögern

[1]) Kahlenberg und Austin, Journ. Phys. Chemistry 4, 553 (1900). — Kahlenberg und Mehl, Journ. Phys. Chemistry 5, 113 u. 339 (1901). — Clark, Journ. Phys. Chemistry 3, 263 (1899).

[2]) Journ. Phys. Chemistry 8, 1 (1904).

sie die Enzymwirkungen, während sie in andern Fällen (z. B. Pepsin) eine Beschleunigung hervorrufen. Um festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen der Stärke einer Säure und ihrem verzögernden Einfluss auf andere Enzymwirkungen vorhanden ist, habe ich Fernbachs[1]) Zahlen für die Konzentrationen verschiedener Säuren, welche gerade ausreichen, um die Wirkung von Invertase auf Zucker zu verhindern, einer Wiederberechnung unterzogen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Säure	Hemmende Menge	*H*-Ionkonzentration
Schwefelsäure	$^1/_{245}$-norm. Lösung	$^1/_{245}$-norm.
Weinsäure	$^1/_{75}$- „ „	$^1/_{280}$- „
Oxalsäure	$^1/_{630}$- „ „	$^1/_{1000}$- „
Bernsteinsäure	$^1/_{30}$- „ „	$^1/_{700}$- „
Milchsäure	$^1/_{9}$- „ „	$^1/_{265}$- „
Essigsäure	$^5/_{6}$- „ „	$^1/_{260}$- „

Es ist klar, dass auch in diesem Falle die verzögernde Wirkung in erster Linie der chemischen Stärke der Säure proportional ist, obgleich Oxalsäure und Bernsteinsäure eine stärkere Giftwirkung besitzen, als hiernach zu erwarten wäre.

Es erhebt sich nun die Frage, wodurch diese interessante Tatsache erklärt wird. Da hinsichtlich der Natur der Enzyme nur so wenig bekannt ist, so ist es nicht leicht, hierüber zu einem bestimmten Schluss zu gelangen. Die grösste Wahrscheinlichkeit kommt der Annahme zu, dass das Enzym mit der Säure eine chemische Verbindung eingeht, und dass die gebundene Menge von der Stärke der Säure abhängt. Dies würde nur zutreffen, wenn das Enzym als schwache Base zu betrachten wäre, so dass die Verbindung zwischen dem Enzym und der Säure in Lösung teilweise hydrolysiert wäre. Im Falle einer teilweisen hydrolytischen Dissociation müsste die Menge des freien Enzyms langsamer anwachsen, als die Gesamtmenge des Enzyms. Um diesen Punkt zu untersuchen, wurden einige Versuche mit $^1/_{20000}$-norm. HCl und verschiedenen Enzymkonzentrationen ausgeführt. Die Ergebnisse sind die folgenden:

Tabelle 2.

Mengen der angewandten Substanzen		Konstanten	
HCl	Enzym	I.	II.
$^1/_{20000}$-norm.	25	0·0008	0·0008
„ „	50	0·0017	0·0019
„ „	100	0·0044	0·0044
$^1/_{\infty}$ „	100	0·0150	

[1]) Thèse, Paris 1890, zitiert von Effront, Enzymes, Engl. Aufl. 1902. S. 69 ff.

Es ist klar, dass die Geschwindigkeit des katalytischen Vorganges in Gegenwart von Salzsäure der vorhandenen Enzymmenge proportional ist, wie es auch in der Abwesenheit von Säure der Fall war. Die Resultate sind kaum genau genug, um Schlüsse über die Hydrolyse zu gestatten, da selbst, wenn letztere beträchtlich wäre, die Menge des freien Enzyms immer noch der Gesamtmenge des Enzyms ungefähr proportional sein würde.

Untersuchungen über den Einfluss von Säuren auf Enzymwirkungen sollten in Lösungen ausgeführt werden, welche möglichst frei von andern organischen Substanzen sind, da viele eiweissartige Stoffe mit Säuren chemische Verbindungen bilden.

Einfluss von Alkali auf die Reaktion.

In meiner frühern Abhandlung ist gezeigt worden, dass *NaOH*, selbst in $^1/_{4000}$-norm. Lösung, die Reaktion erheblich verzögert, und dass diese Verzögerung in $^1/_{10000}$-norm. Lösung sehr gering ist. Weitere sorgfältige Versuche bei 10° geben praktisch übereinstimmende Resultate. In konzentriertern als $^1/_{4000}$-norm. Lösungen findet Verzögerung statt, aber in Lösungen, welche $^1/_{10000}$-norm. in bezug auf *NaOH* sind, zeigt sich eine geringe Beschleunigung der Reaktion, welche in $^1/_{50000}$-norm. Lösung praktisch verschwindet. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

NaOH-Konzentration	$^1/_\infty$	$^1/_{1000}$-norm.	$^1/_{10000}$-norm.	$^1/_{50000}$-norm.
Konstante	0·0150	0·0140	0·0200	0·0153

Die Ergebnisse sind nicht so verlässlich, wie diejenigen mit Säuren, da die Wirkung in hohem Masse von der Inkubationszeit abhängt. In jedem Falle fand indessen eine merkliche, wenn auch nicht beträchtliche Beschleunigung mit *NaOH*-Lösungen zwischen den Konzentrationen $^1/_{4000}$-$^1/_{10000}$ Mol pro Liter, statt. Dies ist zu erwarten, da H_2O_2 in alkalischer Lösung weit unbeständiger ist. Die Verzögerung rührt zweifelsohne von einer Einwirkung der *NaOH* auf Hämase her.

Ähnliche Resultate wurden von Bredig[1]) bei der Platinkatalyse von H_2O_2 gefunden, aber in diesem Falle üben viel konzentriertere Lösungen von Natronlauge eine beschleunigende Wirkung aus.

Einfluss von Neutralsalzen auf die Reaktion.

Über den Einfluss von Neutralsalzen auf Enzymwirkungen sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, aber es kann aus diesen

[1]) Anorganische Fermente. Leipzig 1901. S. 58.

Resultaten nicht viel von allgemeiner Bedeutung geschlossen werden. Verdünnte Lösungen haben häufig einen geringen beschleunigenden Einfluss, welcher in konzentriertern Lösungen in eine Verzögerung übergeht.

Ich habe den Einfluss der Halogenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, der Alkalisulfate und von Natriumcarbonat und -acetat untersucht. Nur die Halogenverbindungen üben eine erhebliche verzögernde Wirkung aus; die Wirkung der andern Verbindungen scheinen mehr sekundärer Art zu sein.

Die Inkubationszeit betrug durchweg eine halbe Stunde.

Halogenverbindungen.

Die folgende Serie wurde mit demselben Hämasepräparat erhalten.

Tabelle 3.

		Konstante
$LiCl$	$^1/_{400}$-molar.	0·0059
$NaCl$	$^1/_{400}$- „	0·0055
„	$^1/_{800}$- „	0·0093
KCl	$^1/_{400}$- „	0·0057
„	$^1/_{800}$- „	0·0095
NH_4Cl	$^1/_{400}$- „	0·0058
„	$^1/_{800}$- „	0·0094
KBr	$^1/_{800}$- „	0·0075
„	$^1/_{2000}$- „	0·0128
NH_4Br	$^1/_{800}$- „	0·0074
„	$^1/_{2000}$- „	0·0136
$BaCl_2$	$^1/_{200}$- „	0·0052
„	$^1/_{400}$- „	0·0080
$SrCl_2$	$^1/_{200}$- „	0·0056
„	$^1/_{400}$- „	0·0090
$CaCl_2$	$^1/_{200}$- „	0·0051
„	$^1/_{400}$- „	0·0084
NaF	$^1/_{400}$- „	0·0170
„	$^1/_{800}$- „	0·0246

Ohne Zusatz 0·0280.

Infolge der direkten Oxydationswirkung von H_2O_2 auf die Jodide erwies es sich als unmöglich, die Versuchsreihe durch Messungen mit Lösungen dieser Verbindungen von entsprechender Konzentration zu vollenden. Auf diesen Punkt wird noch gelegentlich der Versuche mit Jod zurückgekommen werden.

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass die durch die Halogensalze verursachte Verzögerung nur von dem Halogenion herrührt,

da sie ganz unabhängig von dem andern anwesenden Ion ist. Das Chlorion übt eine beträchtliche verzögernde Wirkung aus, da die Geschwindigkeit durch eine $^1/_{800}$-norm. Lösung auf die Hälfte reduziert wird. Das Bromion ist nur wenig giftiger als das Chlorion, da eine $^1/_{800}$-norm. Lösung die Geschwindigkeit auf ungefähr $^1/_4$ ihres ursprünglichen Wertes vermindert. Das Fluorion ist viel weniger giftig, als die beiden eben erwähnten; eine $^1/_{800}$-norm. Lösung hat nur einen sehr geringen verzögernden Einfluss.

Es ist sehr fraglich, ob die verzögernde Wirkung von Chloriden und Bromiden auf die Hämasekatalyse in einer allgemeinen Beziehung zu den Enzymwirkungen steht. Baum[1]) z. B. findet, das während KCl die Wirkung von Invertase begünstigt, NH_4Cl eine Verzögerung ausübt, und in vielen andern Fällen hat es sich herausgestellt, dass geringe Mengen von Chloriden Enzymwirkungen beschleunigen. Es ist wahrscheinlicher, dass das H_2O_2 in irgend welcher Weise durch die Halogensalze verändert wird, da Bredig gefunden hat, dass Chlorion die Katalyse der H_2O_2-Zersetzung durch kolloidales Platin merklich verzögert[2]).

Die Wirkung dürfte kaum auf einer gegenseitigen Zersetzung von H_2O_2 und den Halogensalzen und darauf folgenden Vergiftung durch das freie Halogen beruhen, da diese Wirkung bei den angewandten Konzentrationen nicht merklich sein würde. Es wäre von Interesse zu erfahren, ob Chloride und Bromide die Wirkung von andern Katalysatoren auf H_2O_2 ebenfalls verzögern.

Die Resultate mit Natriumfluorid sind besonders interessant, da dieses Salz seit langem als ein Gift für die niedrigern Organismen bekannt ist, obgleich es keinen erheblichen Einfluss auf Enzyme ausübt. So fand Loew[3]), das Wasserpflanzen in einer $^1/_{20}$-norm. Lösung dieses Salzes innerhalb 24 Stunden getötet werden, während dasselbe nach Effront[4]) eine unerhebliche Wirkung auf die Wirksamkeit von Hefeferment zeigte. Nach Pavy[5]) hingegen übt Natriumfluorid eine schwache Giftwirkung auf einige Enzymwirkungen aus, und dies wird durch die obigen Resultate völlig bestätigt. Es ist hervorzuheben, dass die Konstanten während der Reaktion nicht abnehmen, so dass das Enzym anscheinend nicht dauernd vernichtet ist.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1902, angeführt von Oppenheimer. Fermente S. 42.
[2]) Vergl. Kastle und Loevenhart, Amer. Chem. Journ. **29**, 412 (1903).
[3]) Die Giftwirkungen 1893, S. 63.
[4]) Bull. Soc. Chem. (3) **5**, 148. 476. 731; **6**, 786 (1891).
[5]) Journ. Physiology **22**, 391 (1898).

Alkalisulfate.

Versuche wurden mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfat in $^1/_{50}$ bis $^1/_{400}$-molaren Lösungen angestellt. Die Resultate sind die folgenden:

Tabelle 4.

Salz		Konstante
K_2SO_4	$^1/_{50}$ -molar	0·0265
"	$^1/_{200}$- "	0·0235
"	$^1/_{400}$- "	0·0245
Na_2SO_4	$^1/_{50}$ - "	0·0360
"	$^1/_{200}$- "	0·0308
"	$^1/_{400}$- "	0·0288
$(NH_4)_2SO_4$	$^1/_{50}$ - "	0·0280
"	$^1/_{200}$- "	0·0250
"	$^1/_{400}$- "	0·0260

Ohne Zusatz 0·0288.

Aus den angeführten Zahlen erhellt, dass während K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ eine geringe Verzögerung verursachen, Na_2SO_4 in $^1/_{50}$-molarer Lösung eine erhebliche beschleunigende Wirkung hat, welche in $^1/_{400}$-molarer Lösung praktisch verschwindet. Wegen eines möglicherweise bestehenden Zusammenhanges mit diesen Ergebnissen sei daran erinnert, dass von den drei Sulfaten nur das Natriumsalz Kristallwasser (10 Moleküle) besitzt. Eine $^1/_{50}$-mol. Lösung von Na_2SO_4 hat keinen katalytischen Einfluss auf verdünnte H_2O_2-Lösungen, obgleich nach einigen Angaben[1]) konzentrierte Lösungen dieses Salzes eine derartige Wirkung besitzen.

Die oben wiedergegebenen Resultate bestätigen die Ansicht, dass die positiven Alkaliionen selbst in ziemlich konzentrierten Lösungen praktisch ohne Einfluss auf die Hämasekatalyse sind.

Natriumacetat und Natriumcarbonat.

Tabelle 5.

Natriumacetat.		Natriumcarbonat.	
Konzentration	Konstante	Konzentration	Konstante
$^1/_{100}$ -molar	0·0272	$^1/_{40}$ -molar	0·0070
$^1/_{200}$ - "	0·0270	$^1/_{80}$ - "	0·0135
$^1/_{400}$ - "	0·0250	$^1/_{200}$ - "	0·0194
$^1/_{\infty}$ - "	0·0180	$^1/_{\infty}$ - "	0·0180
$^1/_{1000}$- "	0·0345	$^1/_{100}$ - "	0·0180
$^1/_{2000}$- "	0·0340	$^1/_{200}$ - "	0·0200
$^1/_{\infty}$ - "	0·0280	$^1/_{500}$ - "	0·0210
		$^1/_{\infty}$ - "	0·0180

[1]) Schöne, Lieb. Ann **193**, 241 (1878).

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, wird durch Natriumacetat eine ganz merkliche Beschleunigung hervorgerufen. Diese beruht nicht auf der Gegenwart von durch Hydrolyse gebildeten OH-Ionen, denn aus den Shieldschen[1]) Resultaten kann leicht berechnet werden, dass die Hydrolyse von Natriumacetat bei den angewandten Konzentrationen ausserordentlich gering ist. Die Wirkung muss daher von dem negativen Ion herrühren, und dies ist wahrscheinlich der Grund, weshalb Essigsäure eine geringere Giftwirkung ausübt, als nach der Wasserstoffionkonzentration zu erwarten ist.

Anderseits folgt aus den Shieldschen Zahlen, dass eine $^1/_{40}$-molare Lösung von Na_2CO_3 ungefähr $^1/_{600}$-norm. in bezug auf OH-Ion ist, während eine $^1/_{200}$-molare Na_2CO_3-Lösung eine Hydroxylionkonzentration von $^1/_{1700}$ Mol pro Liter besitzt. Die Tabelle zeigt, dass konzentrierte Lösungen von Na_2CO_3 die Katalyse beeinträchtigen, und dass verdünnte Lösungen einen geringen beschleunigenden Einfluss ausüben. Diese Tatsachen stimmen durchaus mit dem Verhalten überein, welches man nach den vorhandenen Hydroxylionkonzentrationen erwarten wird, so dass die erhaltenen Ergebnisse aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine teilweise Hydrolyse des Salzes zurückzuführen sind.

Einwirkung einer Säure in Gegenwart eines Neutralsalzes auf die Reaktion.

Es ist bekannt, dass Neutralsalze einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Wirksamkeit von Säuren ausüben, ganz abgesehen von ihrer Beeinflussung des Dissociationsgrades[2]); eine befriedigende Erklärung hierfür ist bisher noch nicht vorhanden. Da sehr verdünnte Lösungen von Säuren durch ihre Wirkung auf die Hämasekatalyse mit grosser Genauigkeit untersucht werden können, so schien es mir von Interesse, festzustellen, welche Veränderungen Chlorkalium in der Wirkung von Salzsäure in so verdünnten Lösungen hervorrufen würde, dass beide Stoffe als völlig dissociiert betrachtet werden können.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Es ist aus den angeführten Zahlen klar ersichtlich, dass die verzögernde Wirkung eines Gemisches von HCl und KCl viel stärker ist, als man nach den Verzögerungen, die die beiden Stoffe für sich verursachen, vermuten würde. So würde die in einer Mischung von $^1/_{50000}$-norm. HCl- und $^1/_{400}$-norm. KCl-Lösung zu erwartende Konstante

[1]) Diese Zeitschr. 12, 167 (1893).

[2]) Vergl. z. B. Arrhenius, Diese Zeitschr. 31, 197 (1899).

mindestens 0·0028 betragen. In Wirklichkeit ist sie kleiner als die Hälfte hiervon, nämlich 0·0011. Diese Tatsache liesse sich durch die Annahme erklären, dass die Stärke der Säure durch das Neutralsalz auf irgend eine Weise erhöht worden ist.

Tabelle 6.

1/50000-n. *HCl*, 1/400-n. *KCl*			1/50000-n. *HCl*, 1/1000-n. *KCl*			1/50000-n. *HCl*		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 *K*	*t* (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 *K*	*t* (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 *K*
0	20·5	—	0	20·5	—	0	20·5	—
10	20·0	0·0011	10	19·7	0·0017	10	15·8	0·0113
26	19·2	0·0011	30	17·9	0·0021	21	10·7	0·0153
51	17·9	0·0011	65	15·0	0·0022	40	5·7	0·0144
115	15·3	0·0011	120	11·5	0·0021	61	2·8	0·0147
175	13·1	0·0011	180	8·5	0·0021			
295	9·5	0·0011						

1/400-norm. *KCl* 0·0066 Ohne Zusatz 0·0360

Beeinflussung der Reaktion durch Alkalisalze mit oxydierenden Eigenschaften.

In meiner frühern Abhandlung[1]) sind Versuche mit $KClO_3$ und KNO_3 beschrieben worden, und es ist daselbst gezeigt worden, dass diese Salze bei 0° selbst in 1/80000-norm. Lösung eine kräftige, verzögernde Wirkung ausüben, und dass die Konstanten eine Abnahme aufweisen, als ob das Enzym nach und nach oxydiert würde. Es scheint indessen eine von der Oxydation unabhängige Verzögerung vorhanden zu sein, denn in den verdünntern Lösungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich vermindert, obgleich die Konstanten während der Reaktion nicht merklich abnehmen. Wir haben schon gesehen, dass Salpetersäure ein ähnliches Verhalten zeigt. Sie bewirkt eine enorme Verzögerung, ohne erhebliche Oxydation.

Es sind jetzt Messungen mit Kaliumperchlorat und Kaliumpersulfat bei 10° ausgeführt worden. Zu Vergleichszwecken wurde ein entsprechender Versuch mit Kaliumchlorat angestellt. Die Resultate sind die folgenden:

Tabelle 7.

1/50000-norm. $KClO_4$			1/100000-norm. $KClO_4$			1/250000-norm. $KClO_4$		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 *K*	*t* (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 *K*	*t* (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 *K*
0	21·9	—	0	21·9	—	0	21·9	—
10	20·0	0·0039	10	19·3	0·0054	10	17·4	0·0099
30	17·0	0·0035	25	15·7	0.0060	25	11·3	0·0125
63	12·8	0·0039	50	10·5	0·0070	45	6·1	0·0133
129	6·7	0·0042	80	6·2	0·0076	76·5	2·2	0·0140
182	4·1	0·0040	115	3·4	0·0074			

[1]) Loc. cit. S. 304.

$^1/_{200}$-molar. $K_2S_2O_8$			$^1/_{400}$-molar. $K_2S_2O_8$			$^1/_{1000000}$-molar. $KClO_3$		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K
0	20·9	—	0	20·9	—	0	21·9	—
5	18·9	0·0087	5	17·3	0·0164	15	18·2	0·0054
15	15·6	0·0083	15	12·4	0·0144	30	15·4	0·0048
31	11·8	0·0076	30	7·7	0·0137	60	12·8	0·0027
60	7·8	0·0062	60	3·0	0·0136	120	9·2	0·0024
120	3·5	0·0058						
			Ohne Zusatz		0·0300			

Es ist von Interesse festzustellen, dass die Konstanten in den Versuchen mit $KClO_4$ nicht abnehmen; bei den Versuchen mit $K_2S_2O_8$ ist dies in geringem Masse der Fall, wahrscheinlich infolge einer schwachen Oxydationswirkung dieses letztern Salzes. Im Vergleich mit den beiden eben erwähnten Salzen übt $KClO_3$ eine sehr starke verzögernde Wirkung aus, und die Konstanten nehmen stark ab, so dass das Enzym wahrscheinlich oxydiert wird. In meiner frühern Abhandlung ist gezeigt worden, dass bei 0° eine $^1/_{80000}$-molare Lösung die Reaktion erheblich verzögert. Jetzt ist bewiesen worden, dass eine $^1/_{1000000}$-molar. Lösung bei 10° eine kräftige Wirkung ausübt. Die Verzögerung nimmt daher mit steigender Temperatur schnell zu.

Es ist schwierig, eine Erklärung für diese bemerkenswerte Verzögerungswirkung von Salzen, welche in sauren Lösungen oxydierende Eigenschaften besitzen, zu finden. Die Wirkung beruht nicht allein auf einer Oxydation, worauf bereits hingewiesen worden ist, noch sind Stoffe wie KNO_3 und $KClO_4$ in neutraler Lösung Oxydationsmittel. Das Wasserstoffsuperoxyd verhält sich allerdings wie eine Säure, aber es ist eine so ausserordentlich schwache Säure, dass die durch dasselbe in Freiheit gesetzten Mengen von Chlorsäure und Perchlorsäure nicht in Betracht kommen. Auch steht die Verzögerung in keinem Verhältnis zu den Oxydationspotentialen der Salze in saurer Lösung. Salpetersäure und Perchlorsäure haben praktisch das gleiche Oxydationspotential, aber KNO_3 verzögert die Reaktion in viel höherm Masse als $KClO_4$ und in fast demselben Masse wie $KClO_3$, obgleich Chlorsäure ein bedeutend höheres Oxydationspotential besitzt. Perschwefelsäure hat ein sehr hohes Oxydationspotential, während die durch $K_2S_2O_8$ hervorgerufene Verzögerung ausserordentlich gering ist.

Auf die Wichtigkeit der Resultate mit $KClO_3$ ist schon in der frühern Abhandlung hingewiesen worden. Es mag hier noch erwähnt werden, dass sich dieses Salz den niedrigern Organismen[1]) gegenüber nicht sehr giftig verhält.

[1]) Loew, Die Giftwirkungen S. 17.

Wirkung einiger Reduktionsmittel auf die Reaktion.

Es wurden Versuche mit Phenylhydrazinacetat, Hydroxylaminhydrochlorid, Schwefelwasserstoff und Formaldehyd ausgeführt. Von besonderm Interesse sind die Resultate mit den beiden erstgenannten Substanzen, wegen der bekannten Eigenschaft derselben, sich mit den Keton- und Aldehydgruppen zu verbinden.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Tabelle 8.

$^1/_{5000}$-molares Phenylhydrazinacetat Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.			$^1/_{10000}$-molares Phenylhydrazinacetat Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.			$^1/_{20000}$-molares Phenylhydrazinacetat Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K
0	19·6	—	0	20·5	—	0	20·5	—
$15^1/_2$	17·0	0·0040	10	17·9	0·0058	5	18·4	0·0093
$51^1/_2$	14·1	0·0023	26	14·3	0·0061	$15^1/_2$	15·2	0·0079
$110^1/_2$	12·4	0·0010	48	11·2	0·0050	$30^1/_2$	11·9	0·0071
			78	8·6	0·0038	$60^1/_2$	7·8	0·0061
			135	6·2	0·0025	$120^1/_2$	4·4	0·0041

$^1/_{10000}$-molare Essigsäure 0·0130 Ohne Zusatz 0·0275

Phenylhydrazin ist eine so schwache Base, dass ein Teil der Essigsäure in freiem Zustande vorhanden ist, aber wie ein direkter Versuch zeigt, ist eine $^1/_{10000}$-molar. Phenylhydrazinacetatlösung viel giftiger, als eine ebenso konzentrierte Essigsäurelösung, so dass die Giftwirkung hauptsächlich dem erstern Stoff zuzuschreiben ist.

Tabelle 9.

$^1/_{20000}$-norm. $NH_2OH.HCl$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stunde			$^1/_{40000}$-norm. $NH_2OH.HCl$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stunde		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K
0	18·5	—	0	18·5	—
30	17·5	0·0008	10	16·6	0·0047
130	15·6	0·0005	26	14·0	0·0046
			46	11·4	0·0045
			77	8·4	0·0043
			135	4·9	0·0041

Ohne Zusatz 0·0180

Wie in dem Falle des Phenylhydrazins ist ein Teil der Säure in freiem Zustande anwesend, aber die ihr entsprechende Verzögerung ist gering im Vergleich zu den durch das Hydroxylamin verursachten.

Man wird bemerken, dass die Konstanten während der Reaktion sinken, sowohl mit Phenylhydrazin als mit Hydroxylamin. Wahrscheinlich wird die Hämase allmählich in eine inaktive Form übergeführt.

Nach Bredig[1]) übt Hydroxylamin eine kräftige Verzögerungswirkung auf die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platin aus; Kastle und Loevenhart[2]) hingegen finden, dass es praktisch unwirksam ist. Beide Substanzen sind sehr giftig gegen die niedrigern Organismen. So werden nach Loew[3]) Infusorien in Lösungen, welche nur einen Teil jener Substanzen in 15000 Teilen Wasser enthalten, rasch vernichtet. Die verzögernde Wirkung von Hydroxylamin auf die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Enzyme wurde zuerst von Jacobson[4]) beobachtet.

Loew[5]) ist der Ansicht, dass die giftige Wirkung der beiden Stoffe gegen lebende Substanzen auf ihrer Fähigkeit, sich mit den Aldehydgruppen zu verbinden, beruht. Seiner Ansicht nach enthält lebendes Protoplasma solche Gruppen, während dies bei Eiweissstoffen nicht zutrifft. Nach den obigen Resultaten ist es indessen wahrscheinlich, dass die beiden Stoffe sich langsam mit dem Enzym verbinden können.

Schwefelwasserstoff.

Die Fähigkeit von Schwefelwasserstoff, die katalytische Wirkung von Pflanzenextrakten zu verzögern, wurde zum ersten Male von Schönbein[6]) beobachtet. Ich habe jetzt eine quantitative Untersuchung angestellt. Die Resultate sind in der umstehenden Tabelle 10 zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass H_2S ein ausserordentlich starkes Gift ist, da in einer $^1/_{2500000}$-molaren Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit auf ihren halben Wert reduziert ist. Die Inkubationszeit hat einen sehr grossen Einfluss auf die Verzögerung, so dass die Giftwirkung ihren vollen Wert erst allmählich erreicht. Die Konstanten wachsen beträchtlich während der Reaktion, besonders wenn die Inkubationszeit lang war, so dass sich das Enzym in Gegenwart von H_2O_2 allmählich von der Vergiftung durch den Schwefelwasserstoff erholt.

Schwefelwasserstoff ist lange als starkes Gift, hauptsächlich für die höhern Organismen[7]) bekannt, und er verzögert viele katalytische Reaktionen in hohem Grade. So fand Faraday, dass eine Spur von H_2S die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Einflusse

[1]) Loc. cit. S. 76.
[2]) Loc. cit. S. 414.
[3]) Loc. cit. S. 41.
[4]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **16**, 340 (1891).
[5]) Giftwirkungen S. 38.
[6]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89**, 340.
[7]) Loew, Loc. cit. S. 56. — Kobert, Lehrb. der Intoxikationen (2. Aufl.) **2**. 28.

Tabelle 10.

$^1/_{500\,000}$-molar. H_2S Inkubationszeit 10 Min.			$^1/_{500\,000}$-molar. H_2S Inkubationszeit 90 Min.			$^1/_{1\,000\,000}$-molar. H_2S Inkubationszeit 10 Min.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K
0	24·9	—	0	24·9	—	0	24·9	—
5·3	23·1	0·0062	6	24·3	0·0018	5	22·9	0·0073
20·3	18·4	0·0066	21	21·5	0·0035	21	17·2	0·0078
37	13·8	0·0076	51	14·9	0·0053	36	12·5	0·0092
51	10·5	0·0085	81	9·3	0·0068	51	9·6	0·0080
111	3·0	0·0091	141	3·3	0·0075	96	4·6	0·0073

$^1/_{1\,000\,000}$-molar. H_2S Inkubationszeit 90 Min.			$^1/_{2\,500\,000}$-molar. H_2S Inkubationszeit 10 Min.			$^1/_{2\,500\,000}$-molar. H_2S Inkubationszeit 90 Min.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K
0	24·9	—	0	24·9	—	0	24·9	—
5	24·2	0·0025	5	22·8	0·0076	5	23·4	0·0054
20	20·3	0·0051	20	15·8	0·0106	20	17·6	0·0082
50	13·1	0·0067	35	11·1	0·0102	35	12·9	0·0090
80	8·0	0·0071	80	4·0	0·0100	65	6·5	0·0099
135	2·9	0·0080				95	3·3	0·0098
			Ohne Zusatz		0·0185			

von kolloidalem Platin verhinderte, und Bredig und Reinders[1]) beobachteten, dass Schwefelwasserstoff die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch Platin in ganz enormem Masse verzögerte. In einer $^1/_{1\,000\,000}$-molaren Lösung wurde die Geschwindigkeit auf ein Drittel ihres ursprünglichen Wertes vermindert. Die Analogie zwischen der Wirkung von H_2S auf die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch kolloidales Platin und durch Hämase ist sehr auffällig.

Bredig ist der Ansicht, dass die Giftwirkung auf die Platinkatalyse von der Bildung eines Überzuges von Schwefel auf der Oberfläche des Platins oder von der Bildung einer Oberflächenschicht von Platinsulfid herrühren kann. Kastle und Loevenhart[2]), die die Wirkung von H_2S auf die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch Silber und Kupfer, wie auch durch Platin untersucht haben, neigen mehr zu der letztern Erklärung. Dieselbe scheint indessen bei der Katalyse durch Hämase nicht zuzutreffen, denn wir haben gesehen, dass die Konstanten in Gegenwart von H_2O_2 während der Reaktion zunehmen. Es ist wahrscheinlich, dass Hämase eine lockere chemische Verbindung mit H_2S bildet, und dass infolge der allmählichen Oxydation derselben durch das Wasserstoffsuperoxyd das Enzym seine frühere Wirksamkeit wieder-

[1]) Loc. cit. S. 67.
[2]) Loc. cit. S. 406.

gewinnt. Die giftige Wirkung von H_2S auf die höhern Organismen ist noch nicht in befriedigender Weise erklärt worden. Zum Teil wenigstens beruht dieselbe wahrscheinlich von seiner Wirkung als ein Blutgift her, da das Hämoglobin durch H_2S in einen schwefelhaltigen Stoff verwandelt wird.

Formaldehyd.

Der Formaldehyd erweist sich von nur geringem Einfluss auf die Katalyse durch Hämase. Die numerischen Resultate waren die folgenden:

	Konstante
$^1/_{1000}$-norm. Formaldehyd	0·0300
$^1/_{2000}$- „ „	0·0337
$^1/_{\infty}$- „ „	0·0372

Es sei erwähnt, dass in den angewandten Verdünnungen Wasserstoffsuperoxyd den Formaldehyd nicht merklich oxydiert. Wie wohl bekannt ist, verhält sich Formaldehyd selbst in sehr verdünnten wässerigen Lösungen (1:20000) den niedrigern Organismen gegenüber als sehr starkes Gift[1]), und es wird daher jetzt vielfach als Antiseptikum verwendet. Nach Kobert[2]) koaguliert er Eiweiss und macht Enzymlösungen schnell unwirksam. Dies entspricht nicht den obigen Resultaten. Effront[3]) erwähnt, dass sehr geringe Mengen die Hydrolyse von Stärke durch Diastase verzögern. Anderseits findet Freudenreich[4]), dass selbst konzentrierte Lösungen wenig Einfluss auf die Wirksamkeit des Labfermentes haben.

Wirkung von Merkurisalzen auf die Reaktion.

Versuche sind mit Merkurichlorid, -bromid und -cyanid ausgeführt worden. Folgende Resultate wurden gefunden:

Tabelle 11.

$^1/_{250000}$-molar. $HgCl_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.			$^1/_{500000}$-molar. $HgCl_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.			$^1/_{1000000}$-molar. $HgCl_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K
0	26·6	—	0	26·6	—	0	26·6	—
5	26·0	0·0020	5	25·6	0·0033	5	25·2	0·0047
15	25·0	0·0017	20	23·4	0·0026	20	21·2	0·0050
45	23·0	0·0012	50	20·8	0·0017	35	18·2	0·0045
105	20·8	0·0007	110	18·1	0·0010	65	14·3	0·0035
186	19·2	0·0004	174	16·5	0·0007	151	10·0	0·0018
351	16·4	0·0004	346	12·9	0·0006			

[1]) Loew, loc. cit. S. 58. [2]) Lehrbuch der Intoxikationen 2, 89.
[3]) Enzymes S. 117. [4]) Centralblatt für Bakteriologie [11] 4, 309 (1898).

$^1/_{2\,000\,000}$-molar. $HgCl_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.			$^1/_{400}$-molar. $Hg(CN)_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.			$^1/_{800}$-molar. $Hg(CN)_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K
0	27·8	—	0	29·2	—	0	29·2	—
3	26·0	0·0097	4	25·7	0·0140	4	24·6	0·0186
13	20·8	0·0096	14	17·9	0·0157	14	15·0	0·0214
28	15·3	0·0090	29	10·5	0·0154	29	7·2	0·0213
49$^1/_2$	10·8	0·0071	57	4·2	0·0143	52·5	2·2	0·0219
78$^1/_2$	7·5	0·0054						

$^1/_{40\,000}$-molar. $HgBr_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.			$^1/_{80\,000}$-molar. $HgBr_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.			$^1/_{200\,000}$-molar. $HgBr_2$ Inkubationszeit $^1/_2$ Stde.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 K
0	22·6	—	0	22·6	—	0	22·6	—
10	21·9	0·0018	10	20·6	0·0040	25·5	14·3	0·0078
27	20·8	0·0011	26	18·1	0·0035	55·5	9·2	0·0064
55	19·9	0·0007	55	15·4	0·0024	119·5	5·7	0·0032
139	18·4	0·0004	135	13·0	0·0009			

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, verhält sich Merkurichlorid der Reaktion gegenüber als sehr starkes Gift, denn in einer $^1/_{2\,000\,000}$-molaren Lösung wird die Geschwindigkeit auf weniger als die Hälfte ihres ursprünglichen Betrages reduziert. Zur Hervorbringung der gleichen Wirkung würde eine $^1/_{250\,000}$-molare Lösung von Merkuribromid oder eine $^1/_{200}$-molare Lösung von Merkuricyanid erforderlich sein. Diese Werte sind sehr bemerkenswert. Sie zeigen, dass die Giftwirkung zum grossen Teile, wenn nicht ausschliesslich von den Merkuriionen herrührt, denn es ist bekannt, dass das Bromid weniger dissociiert ist, als das Chlorid, und das Cyanid noch viel weniger als das Chlorid und Bromid. Es ist auch von Interesse, dass die „Konstanten" während der Reaktion stark abnehmen, woraus zu schliessen ist, dass das Enzym durch die Gifte allmählich unwirksam gemacht wird.

Nach Bredig verzögern Merkurisalze die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch Platin erheblich. Merkurichlorid $^1/_{2\,500\,000}$-molarer Lösung vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte. Die Wirksamkeit von Merkuricyanid beträgt ungefähr ein Sechstel von derjenigen des eben genannten Salzes. Der Unterschied ist bei der Hämasekatalyse viel grösser, da ein Teil Merkurichlorid dieselbe Wirkung hat, wie 20000 Teile Merkuricyanid.

Merkurisalze sind starke Gifte sowohl für höhere als für niedrigere Organismen. Dies ist wahrscheinlich auf ihre bekannte Fähigkeit, mit Eiweissstoffen unlösliche Verbindungen zu bilden, zurückzuführen. Paul

und Krönig[1]) haben gezeigt, dass die Giftwirkung auf Bakterien in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Cyanid abnimmt, was der Wirkung auf die Hämasekatalyse entspricht. Ein interessanter Punkt in Paul und Krönigs Arbeit ist der Beweis, dass die Wirksamkeit des Merkurichlorids durch den Zusatz von KCl, wie nach der elektrolytischen Dissociationstheorie zu erwarten ist, erniedrigt wird. Ich habe jetzt festgestellt, dass dies selbst in ausserordentlich verdünnten Lösungen der Fall ist. In einer $^1/_{200\,000}$-molaren Lösung von $HgCl_2$ ist die Hälfte der Reaktion — die Zersetzung von H_2O_2 durch Hämase — im Lauf von 2 Stunden beendet, während in einer Lösung, welche ausserdem noch $^1/_{20\,000}$- molar in bezug auf KCl ist, das gleiche Stadium des Reaktionsverlaufes nach 80 Minuten erreicht ist.

Die Frage der Dissociation von Merkurichloridlösungen ist unlängst von Luther erörtert worden[2]). Aus seinen Zahlen kann leicht berechnet werden, dass die Dissociation selbst in $^1/_{200\,000}$-molarer Lösung nicht vollständig ist, so dass eine Beinflussung der Aktivität der Lösung durch Zusatz von Chloriden vorherzusehen ist. Das Gleichgewicht ist ein ziemlich verwickeltes, da zweiwertige $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen, einwertige $HgCl^{\cdot}$-Ionen und zweifellos auch OH'-Ionen vorhanden sind. Welche hiervon giftig wirken, und in welchem Masse, lässt sich vorläufig nicht sagen. Bisher ist der Betrag der hydrolytischen Zersetzung von Merkuribromid noch unbekannt, und es lassen sich daher die relativen Konzentrationen der verschiedenen Ionen nicht berechnen.

Merkurichlorid verzögert, wie bekannt, gewisse Enzymwirkungen in hohem Masse. So hemmt nach Effront[3]) ein Teil dieses Salzes in 1000000 Teilen Wasser die Wirkung von Diastase auf Stärke vollkommen. Vermutlich rührt sein Einfluss von der Bildung inaktiver chemischer Verbindungen mit den Enzymen her. Wegen der grössern chemischen Wirksamkeit der Ionen wird man erwarten, dass die Giftwirkung von dem Betrag der Ionisation in den Lösungen abhängen wird.

Einwirkung einiger anderer Gifte auf die Reaktion.

Kohlenoxyd.

Wie wohlbekannt ist, verhält sich Kohlenoxyd den höhern Tieren gegenüber als starkes Gift, infolge seiner Eigenschaft, mit dem Hämoglobin des Blutes eine beständige Verbindung zu bilden. Es erschien

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 414 (1896).

[2]) Luther, Diese Zeitschr. **47**, 107 1904).

[3]) Loc cit. S. 116.

deshalb wünschenswert, seinen Einfluss auf die Hämasekatalyse von Wasserstoffsuperoxyd zu untersuchen.

Um möglichst viel von dem Gase in Lösung zu bringen, wurden Versuche bei 0° ausgeführt. Das Gas wurde durch eine in einer Flasche befindliche verdünnte Enzymlösung 4 Minuten lang durchgeleitet, worauf das Wasserstoffsuperoxyd, ohne den Strom zu unterbrechen, zugefügt und der Stopfen aufgesetzt wurde, so dass die Flasche mit Gas gefüllt blieb.

Es stellte sich heraus, dass das Gas keine erhebliche Giftwirkung ausübte. Die Konstante für den Versuch mit CO war 0·0085, für denjenigen ohne CO 0·0090, mithin eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Kohlenoxyd verhält sich weder der Samenkeimung[1]), noch Bakterien[1]) gegenüber als Gift. Nach Buchner[2]) hat es keinen Einfluss auf die durch die Zymase bewirkte Gärung des Rohrzuckers. Anderseits verzögert Kohlenoxyd die katalytischen Wirkungen von Metallen. So fand Faraday, dass die Vereinigung von Knallgas zu Wasser unter dem Einflusse von Platin durch die Gegenwart von CO verhindert wird. Bredig stellte fest, dass Kohlenoxyd eine stark verzögernde Wirkung auf die Platinkatalyse von H_2O_2 ausübt, dass aber das Platin nach einiger Zeit seine Wirksamkeit wiedergewinnt, wahrscheinlich infolge einer Oxydation des Giftes.

Es besteht demnach keine Analogie zwischen der Wirkung von CO auf Enzyme und auf kolloidales Platin.

Jod.

Zu den Versuchen mit Jod habe ich Lösungen dieses Stoffes in reinem Wasser oder in Jodkaliumlösung benutzt. Da Jod in reinem Wasser nur wenig löslich ist, so können nur sehr verdünnte Lösungen auf diese Weise untersucht werden. Die Ergebnisse waren die folgenden:

Tabelle 12.

$^1/_{4000}$-norm. Jod (wässerige Lösung)			$^1/_{8000}$-norm. Jod (wässerige Lösung)			$^1/_{40000}$-norm. Jod, $^1/_{10000}$- „ KJ		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,K$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,K$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,K$
0	18·5	—	0	18·5	—	0	19·0	—
10	14·9	0·0094	10	14·0	0·0121	10	16·4	0·0063
20	11·4	0·0116	20	9·5	0·0168	20	14·0	0·0069
35	7·2	0·0133	36	5·3	0·0160	51	8·6	0·0068
65	2·2	0·0171	65	1·2	0·0222	91	4·3	0·0075
			Ohne Zusatz		0·0185	131	2·1	0·0075

[1]) Loew, loc. cit S. 103. [2]) Siehe Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 26 (1901).

Aus diesen Zahlen ergibt sich das interessante Resultat, dass eine Lösung von Jod in reinem Wasser nur eine geringe Giftwirkung auf das Enzym ausübt, während eine Jod-Jodkaliumlösung, welche das Jod in Form von Trijodion (J'_3) enthält, ausgesprochen giftig ist. Versuche, die mit $^1/_{10000}$-molarer Jodkaliumlösung ausgeführt wurden, zeigten, dass die Verzögerung nicht durch das KJ hervorgerufen wird, da die Reaktion durch dieses Salz eher beschleunigt wird, zweifellos infolge der katalytischen Wirkung von Jodion auf das Wasserstoffperoxyd. Man wird bemerken, dass sich das Enzym in den wässerigen Lösungen von der anfänglichen geringen Giftwirkung erholt. Dieses Verhalten findet wahrscheinlich seine Erklärung in der Wirkung des Wasserstoffperoxyds auf das Jod, denn es wurde bemerkt, dass die Farbe des Jods in Gegenwart von H_2O_2 beim Stehen praktisch verschwand, so dass augenscheinlich eine chemische Veränderung vor sich gegangen war.

Jod verhält sich, ebenso wie Chlor und Brom, giftig gegen alle lebenden Substanzen[1]. Das erstgenannte bildet leicht eine chemische Verbindung mit Eiweisskörpern und zerstört die roten Blutkörperchen[2]. Nach Bredig ist es ein ausserordentlich kräftiges Gift für die Platinkatalyse von H_2O_2[3]. In einer Verdünnung von 1 Mol in 7000000 Litern vermindert es die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte des anfänglichen Wertes. Bredig erwähnt nicht, ob er es in wässeriger oder in Jodkaliumlösung anwendet, vermutlich ist letzteres der Fall. Von Interesse ist, dass das Jod der Platinkatalyse gegenüber mindestens hundertmal so giftig ist als der Hämasekatalyse gegenüber. Nach Bredig und Fortner ist es für die Palladiumkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls ein sehr starkes Gift[4].

Was die Erklärung dieses Verhaltens anbetrifft, so ist es wahrscheinlich, dass, wie Kastle und Loevenhart[5] annehmen, das Jod zur Bildung einer Schicht von unlöslichem Platinjodid auf der Oberfläche der Partikelchen des kolloidalen Metalles Veranlassung gibt und auf diese Weise das Fortschreiten der Reaktion verhindert. Es ist oben erwähnt worden, dass Jod mit Eiweissstoffen chemische Verbindungen bildet, und hierin ist wahrscheinlich die Erklärung für die verzögernde Wirkung auf die Hämasekatalyse zu suchen.

---

[1]) Loew, loc. cit. S. 16.
[2]) Kobert, loc. cit. S. 183.
[3]) Loc. cit.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 805 (1904).
[5]) Loc. cit.

Arsentrioxyd.

Wegen der reduzierenden Wirkung von Arsentrioxyd auf $KMnO_4$ konnten nur verhältnismässig verdünnte Lösungen angewendet werden. Von der im ganzen verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter $KMnO_4$ wurde die vom Arsentrioxyd verbrauchte abgezogen. Die Resultate sind hier zusammengestellt:

Konzentration des As_2O_3:	$^1/_{2000}$-molar	$^1/_{4000}$-molar	$^1/_{\infty}$-molar
Konstante:	0·0224	0·0213	0·0214

Das Arsentrioxyd hat demnach in den hier benutzten Verdünnungen gar keine verzögernde Wirkung. Obgleich dieser Stoff ein tödliches Gift sowohl für höhere wie für niedrigere Organismen ist, so haben verschiedene Forscher gefunden, dass es nur eine sehr geringe verzögernde Wirkung auf Enzymwirkungen ausübt. Es hat nur einen schwach verzögernden Einfluss auf die Platinkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd. Letzteres wirkt oxydierend auf As_2O_3, aber es wurde gefunden, dass diese Oxydation in den hier benutzten Verdünnungen äusserst langsam verläuft. Es ist von Interesse festzustellen, dass die Oxydation nicht im mindesten durch die gleichzeitige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beschleunigt wird.

Der Mechanismus der Hämasekatalyse von Wasserstoffsuperoxyd.

Vor der allgemeinen Erörterung der mit Giften erhaltenen Resultate sei der Mechanismus der Hämasekatalyse von Wasserstoffsuperoxyd einer kurzen Betrachtung unterzogen. In Verbindung hiermit muss in erster Linie in Betracht gezogen werden, dass wir es mit einer Reaktion im heterogenen Medium zu tun haben, da die Hämase aller Wahrscheinlichkeit nach in einem kolloidalen Zustand vorhanden ist. Nach den jetzigen Anschauungen bilden solche Lösungen ein Zweiphasensystem, denn man nimmt an, dass das Kolloid in sehr fein verteiltem Zustand in der Flüssigkeit suspendiert ist.

Es ist neuerdings betont worden, besonders von Nernst[1]), dass man die Gleichungen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen Medien darstellen, nicht auf heterogene Medien übertragen darf. Nach Nernst herrscht an der Trennungsfläche zwischen zwei Phasen immer Gleichgewicht, und diejenigen Vorgänge, welche Zeit erfordern, sind 1. chemische Reaktionen innerhalb der beiden Phasen und 2. Diffusion der Substanzen zu und von der Trennungsfläche. Beispiele für die erste Klasse von Reaktionen, in welchen die Reaktionsgeschwin-

[1]) Diese Zeitschr, **47**, 52 (1904).

digkeit in einer der beiden Phasen langsam ist, im Vergleich zu der Diffusionsgeschwindigkeit, werden in einer Arbeit von Brunner[1]) angeführt. Reaktionen der zweiten Klasse, in welchen die Diffusionsgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, sind auf Nernsts Anregung experimentell von Brunner[1]) untersucht worden.

Es kann als bewiesen angesehen werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von Marmor in Säuren durch einen Diffusionsprozess bedingt wird, und Gleiches gilt aller Wahrscheinlichkeit nach für die Vereinigung von Knallgas zu Wasser an einer Platinoberfläche[2]). Ein Kriterium für die Abhängigkeit einer Reaktionsgeschwindigkeit von der Diffusion ist der Einfluss, welchen das Umrühren der Lösung ausübt. Das Rühren verkürzt den Diffusionsweg und erhöht infolgedessen die Reaktionsgeschwindigkeit.

Nernst[3]) hat, ohne auf eine nähere Erörterung der Frage einzugehen, die Ansicht ausgesprochen, dass die gleichen Betrachtungen auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin anwendbar sind — dass die tatsächliche Zersetzung im Vergleich zu der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds nach der Oberfläche der kolloidalen Teilchen ausserordentlich schnell verläuft. Da sich die gleichen Betrachtungen wahrscheinlich auch auf die Enzymkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds anwenden lassen, scheint es angebracht, den wahrscheinlichen Mechanismus der Katalyse durch kolloidale Teilchen zu besprechen. Da sich die Partikelchen in einem Zustande fortwährender Bewegung befinden (Brownsche Bewegung), so ist es wahrscheinlich, dass das Umrühren der Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflussen würde. Wir können uns vorstellen, dass an jedem Teilchen eine Flüssigkeitsschicht haftet, und dass die Konzentration ausserhalb dieser Schicht durch die Bewegung des Teilchens, wodurch dasselbe fortwährend mit frischer Lösung in Berührung gebracht wird, konstant erhalten wird. Wenn dann die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Peroxyd und dem Partikelchen verhältnismässig gross ist, würde die Geschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Geschwindigkeit seiner Diffusion durch die anhaftende Schicht bestimmt werden, und da die Diffusionsgeschwindigkeit proportional dem Konzentrationsunterschied an den beiden Flächen der Schicht ist, so würde sich eine einfache Erklärung für die Tatsache ergeben, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffperoxydkonzentration proportional ist.

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904).

[2]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **46**, 725 (1903). [3]) Loc. cit. S. 55.

Verschiedene Tatsachen deuten darauf hin, dass die Diffusionstheorie auf die beiden in Frage kommenden Reaktionen anwendbar ist. Der Temperaturkoeffizient für 10° beträgt für die Platinkatalyse 1·7, für die Hämasekatalyse 1·5. Der letztere Wert stimmt mit demjenigen überein, welchen Brunner für die Auflösungsgeschwindigkeit von Benzoesäure in Wasser fand, aber er ist viel kleiner als der mittlere Wert für Reaktionen im homogenen Medium. Es hat sich auch herausgestellt, dass während die Reaktionsgeschwindigkeit in sehr verdünnten Lösungen der Wasserstoffperoxydkonzentration proportional ist, in konzentriertern Lösungen Abweichungen eintreten, welche sich dahin zusammenfassen lassen, dass die Reaktion in den verhältnismässig verdünntern Lösungen schneller verläuft. Auf Grund der Diffusionstheorie kann dieses Verhalten in einfacher Weise durch die Annahme erklärt werden, dass der Diffusionsprozess in den konzentriertern Peroxydlösungen durch den an der Oberfläche der Partikelchen entwickelten Sauerstoff in höherm Masse gestört wird[1]).

Es ist indessen keineswegs sicher, dass die Nernstsche Theorie allgemeiner Anwendung fähig ist, und besonders, dass die Annahme praktisch unendlich grosser Reaktionsgeschwindigkeiten an der Trennungsfläche zweier Phasen sich rechtfertigen lässt. Wie Bodenstein[2]) mit Recht eingewendet hat, sind die von Brunner untersuchten Reaktionen meistenteils solcher Art, dass eine sehr schnelle chemische Reaktion von vornherein zu erwarten ist, und es ist daher nicht erstaunlich, dass in diesen Fällen die Diffusionsgeschwindigkeit den bestimmenden Faktor darstellt. Ob dies indessen für verwickeltere Veränderungen zutrifft, bedarf noch weiterer Untersuchung.

Wir haben gesehen, dass die Diffusionshypothese eine einfache Erklärung für die Tatsachen der Hämasekatalyse gibt, aber aus dem oben Gesagten folgt noch keineswegs, dass sie auf die Enzymwirkungen im allgemeinen angewendet werden kann. Herzog[3]) hat neuerdings den Versuch gemacht, die Geschwindigkeit der Enzymreaktionen auf Grund der Diffusionstheorie zu erklären. Unter der Annahme, dass die Diffusionsgeschwindigkeit eine einfache Funktion der Viskosität der Lösung ist, leitet er eine Formel mit zwei Konstanten ab, die mit ziemlicher Genauigkeit die Resultate wiedergibt, welche Henri für die Wirkung von Invertase auf Zucker fand. Es ist nicht schwer zu be-

---

[1]) Weiteres darüber siehe Sand, Proc. Roy. Soc. **75**, 356 (1905) und eine daselbst demnächst erscheinende Arbeit des Verf.

[2]) Diese Zeitschr. **49**, 55 (1904).

[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **41**, 416 (1904).

weisen, dass Herzogs Theorie in dieser einfachen Form unrichtig ist. Sie gibt z. B. keine Vorstellung von den sehr verschiedenen Einflüssen von Dextrose und Lävulose auf die Invertasewirkung; dieser Unterschied kann von einer Verschiedenheit der innern Reibung nicht herrühren. Die Frage, ob die Nernstsche Ansicht auf Enzymwirkungen anwendbar ist, ist eine sehr schwierige. Ich hoffe, sie bei einer spätern Gelegenheit ausführlicher zu erörtern[1]). Es sei indessen hier erwähnt, dass von neun typischen Enzymreaktionen, deren Temperaturkoeffizienten genau bestimmt worden sind, sechs, bei gewöhnlicher Temperatur einen Temperaturkoeffizienten zeigen, der grösser als 2 ist. Es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit solch verhältnismässig einfacher Vorgänge, wie die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Enzyme, Diffusionsgeschwindigkeiten sind, während Reaktionen zwischen komplizierten zusammengesetzten Substanzen sehr weitgehend durch die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge bestimmt werden. Jedenfalls würde es schwer sein, Reaktionen zwischen Kolloiden, wie Stärke und Diastase, mit Hilfe der Diffusionstheorie darzustellen.

Wir wollen nun die Frage hinsichtlich der Natur der katalytischen Wirkung der Hämase kurz erörtern und zunächst mit einigen Worten auf die analoge und genauer untersuchte Wirkung von kolloidalem Platin eingehen. Die am allgemeinsten angenommene Theorie dieser letztern Katalyse ist diejenige von Haber, wonach das Platin ein höheres Oxyd bildet, welches unter gleichzeitigem Zerfall auf das H_2O_2 zersetzend wirkt und daher die Sauerstoffentwicklung veranlasst. In Übereinstimmung mit dieser Ansicht ist von Euler[2]), Liebermann[3]) u. a. gezeigt worden, dass die Katalyse beträchtlich verzögert wird, wenn man das Metall zuerst von Sauerstoff befreit. Es ist weiterhin gezeigt worden, dass während der Platinkatalyse Sauerstoffübertragung stattfindet. Kastle und Loevenhart sprechen daher auch die Ansicht aus, „dass die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und induzierte Oxydationen gekoppelte Vorgänge sind[4])."

Die Tatsachen sind sehr verschieden bei der Enzymkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd. Liebermann findet, dass die Wirksamkeit der Katalasen des Malzes durch vorhergehende Befreiung der Lösung von Sauerstoff nicht vermindert wird, und ich finde das Gleiche im Falle des Blutenzyms. Ausserdem scheinen, mit der möglichen Ausnahme von

---

[1]) Siehe eine in dem „Journal of Physical Chemistry" demnächst erscheinende Arbeit.

[2]) Öfvers. af Svensk. Vetensk. Akad. Förhandl. 1900, 267.

[3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit. S. 424.

Hydrochinon[1]), keine induzierten Oxydationen während der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Enzyme, stattzufinden. Loew[2]) hat gezeigt, dass Guajaktinktur während der Reaktion nicht oxydiert wird, und ich habe entsprechende Ergebnisse mit Indigo[3]) und mit Arsentrioxyd (Seite 696) erhalten. Aus dem Gesagten folgt, dass die Behauptung von Kastle und Loevenhart hinsichtlich der Verbindung von katalytischer Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und induzierten Oxydationen nicht allgemein zutrifft.

Infolge unserer Unkenntnis der Eigenschaften der Enzyme ist es schwierig, etwas Bestimmtes über die wahrscheinliche Wirkungsweise der Katalasen bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu sagen. Wegen der Analogie mit der Platinkatalyse könnte man annehmen, dass sie eine chemische Verbindung mit dem Wasserstoffsuperoxyd eingehen, und dass diese Verbindung entweder von selbst zerfällt oder sogleich mit einem zweiten Moleküle H_2O_2 reagiert, wobei Sauerstoff entwickelt und das Enzym regeneriert wird. Da die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig davon ist, ob die Lösung vor Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds von Sauerstoff befreit worden ist, oder nicht, so ist der Zwischenkörper vielleicht nicht von der Natur eines Peroxyds, und dadurch würde auch die Tatsache erklärt, dass während der Reaktion keine Sauerstoffübertragung stattfindet. Wenn anderseits die Bildung eines intermediären Peroxyds angenommen wird, so kann der Mangel oxydierender Eigenschaften unter der Voraussetzung gerechtfertigt werden, dass die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Zwischenkörper und einem zweiten Molekül des Wasserstoffsuperoxyds sehr gross ist im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Reaktion, z. B. mit Indigo. Ein sehr instruktiver Versuch von Schönbein beweist, was für eine wichtige Rolle derartige Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten spielen können. Indigolösung wird durch eine verdünnte Permanganatlösung fast momentan entfärbt. Wenn hingegen Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, so wird dasselbe zuerst von dem Permanganat angegriffen, und die Farbe des Indigos erhält sich für ziemlich lange Zeit.

Die Wirkung von Giften.

Es ist von Schönbein darauf hingewiesen worden, dass eine weitgehende Analogie zwischen der Wirkung von verschiedenen Giften auf die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch Metalle und durch Enzyme

[1]) Loew, Katalase 1901, S. 39. [2]) Loc. cit. S. 176.
[3]) Diese Zeitschr. 44, 276 (1903).

vorhanden ist, und dieser Gedanke ist in den letzten Jahren speziell von Bredig und seinen Mitarbeitern weiter verfolgt worden. Als Ergebnis der in dieser Abhandlung mitgeteilten Messungen ist jetzt ein genauer Vergleich der Wirkungen in beiden Fällen möglich. Zu diesem Zwecke dient die folgende Tabelle, welche die Konzentrationen der verschiedenen Gifte angibt, die erforderlich sind, um die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes zu vermindern. Die Werte können nicht als sehr genau angesehen werden, da sie mit verschiedenen Platinpräparaten und auch, wenngleich in viel geringerm Masse, mit verschiedenen Hämasepräparaten variieren. Sie geben indessen eine sehr gute Vorstellung von der Grössenordnung der Verzögerung.

Tabelle 13.

	Kolloidales Platin (*Bredig*)	Hämase (*Senter*)
H_2S	$^1/_{300000}$-molar	$^1/_{1000000}$-molar
HCN	$^1/_{20000000}$- „	$^1/_{1000000}$- „
$HgCl_2$	$^1/_{2000000}$- „	$^1/_{2000000}$- „
$HgBr_2$	—	$^1/_{300000}$- „
$Hg(CN)_2$	$^1/_{200000}$- „	$^1/_{300}$- „
Jod in KJ	$^1/_{5000000}$- „	$^1/_{50000}$- „
$NH_2OH.HCl$	$^1/_{25000}$- „	$^1/_{80000}$- „
Phenylhydrazin	—	$^1/_{20000}$- „
Anilin	$^1/_{5000}$- „	$^1/_{400}$- „
Arsenige Säure	$^1/_{50}$- „	— $^1/_{2000}$ keine Lähmung
CO	Sehr giftig	Keine Lähmung
HCl	$^1/_{3000}$-molar	$^1/_{100000}$-molar
NH_4Cl	$^1/_{200}$- „	$^1/_{1000}$- „
HNO_3	Keine Lähmung	$^1/_{250000}$- „
H_2SO_4	Keine Lähmung	$^1/_{50000}$- „
KNO_3	Keine Lähmung	$^1/_{40000}$- „ bei 0°
$KClO_3$	Fast keine Lähmung?	$^1/_{40000}$- „ bei 0°

Die Tabelle zeigt, dass während einige Stoffe die beiden Reaktionen in ähnlicher Weise beeinflussen, in andern Fällen, und besonders soweit Säuren, Salze mit oxydierenden Eigenschaften und Kohlenoxyd in Frage kommen, das Verhalten den beiden Vorgängen gegenüber ein ganz verschiedenes ist. Dieser Umstand wird später noch eingehender diskutiert.

Was die Wirkungsweise der Gifte auf Enzyme anbetrifft, so wären verschiedene Möglichkeiten denkbar.

a. Ein Teil des Enzyms kann durch Bildung einer chemischen Verbindung mit dem Gift unwirksam gemacht werden.

b. Ein Teil der Oberfläche der Partikelchen kann von einer dünnen Schicht des Giftes oder eines seiner Zersetzungsprodukte überzogen

werden, wodurch eine weitere Wirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd verhindert wird. (In manchen Fällen entspricht dies dem Fall a.)

c. Die Wechselwirkung zwischen den Partikelchen und dem umgebenden Medium kann durch den Zusatz des Giftes auf verschiedene Weisen verändert werden (Veränderung der Oberflächenspannung, Veränderung der relativen Potentialdifferenz usw.).

Es liessen sich noch mehr Möglichkeiten denken. Auch ist es äusserst unwahrscheinlich, dass alle Gifte in gleicher Weise wirken.

Einen wichtigen Beitrag zu diesem Gegenstand haben neuerdings Kastle und Loevenhart[1]) geliefert. Sie haben die Wirkung verschiedener Gifte auf die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch feinverteilte Metalle und durch Katalasen untersucht und finden, dass die Wirkung von der Natur des Katalysators abhängt. So ist z. B. *HCN* ein starkes Gift für die Katalyse durch Platin und Silber, während es die Katalyse durch Kupfer und Eisen beschleunigt. Die beiden Verfasser kommen zu dem Schluss, dass die hemmende Wirkung in den meisten Fällen auf der Bildung einer einlöslichen Schicht auf der Oberfläche des Katalysators beruht, welche Schicht der chemischen Verbindung zwischen Gift und Katalysator ihre Entstehung verdankt. Dass diese Ansicht richtig ist, ist äusserst wahrscheinlich, und es kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass sie auch für die kolloidalen Metalle zutrifft, da sich dieselben von den feingepulverten Metallen hauptsächlich durch ihre viel grössere Reaktionsoberfläche unterscheiden.

Es erhebt sich nun die Frage, welche von den oben erwähnten Ursachen bei der Verzögerung der Hämasekatalyse durch Gifte wirksam ist. Das Problem ist schwieriger als im Falle des Platins, infolge unserer Unkenntnis der Mengen des vorhandenen Enzyms. Aus dem Missverhältnis der Menge Blausäure und der durch sie vergifteten Menge von Platin können wir schliessen, dass es sich hier wahrscheinlich um eine Oberflächenwirkung handelt. Bei der Hämasekatalyse ist eine solche Schlussfolgerung nicht möglich. Der Einfluss von Säuren und Alkalien ist von besonderm Interesse, da besonders von Hardy[2]) gezeigt worden ist, dass geringe Spuren dieser Stoffe die Wechselwirkung zwischen den kolloidalen Partikelchen und dem umgebenden Medium stark beeinflussen. Nach Linder und Picton[3]), Hardy[2]) und andern ist die

---

[1]) Loc. cit.; Amer. Chem. Journ. **29**, 397 (1903).

[2]) Proc. Roy. Soc. **66**, 110 (1899—1900).

[3]) Journ. Chem. Soc. **67**, 66 (1895).

Wirkung von Säuren bei der Fällung von Kolloiden proportional ihrer elektrischen Leitfähigkeit, d. h. ihrer Wasserstoffionenkonzentration; indessen braucht dies nicht mit der ähnlichen Wirkung auf die Hämasekatalyse in Verbindung zu stehen, da die erstere Wirkung irreversibel, die letztere hingegen, wie ich gezeigt habe, reversibel ist. Es kann nicht behauptet werden, dass bisher eine sehr befriedigende Erklärung für die Wirkung von Säuren, Alkalien und andern Elektrolyten auf Kolloide gegeben worden ist[1]).

Wie schon gesagt, können die meisten Wirkungen von Giften auf die Enzymkatalyse am einfachsten als auf der chemischen Verbindung zwischen dem Enzym und dem Gifte beruhend aufgefasst werden. Es ist bekannt, dass Eiweissstoffe chemische Verbindungen mit Säuren, Schwefelwasserstoff, Jod, Merkurisalzen usw. bilden; alle diese Stoffe verzögern die Hämasekatalyse im hohen Masse. Ob sich die Verzögerung, welche durch Alkalisalze mit oxydierenden Eigenschaften verursacht wird, ähnlich auffassen lässt, ist unsicher. Alles was darüber gesagt werden kann ist, dass diese Salze nicht durch eine Oxydation des Enzyms wirken. Die verzögernde Wirkung der meisten Alkalisalze in ziemlich konzentrierten Lösungen beruht vermutlich auf einer Erhöhung der innern Reibung der Lösungen.

Als Ergebnis ihrer Versuche ziehen Kastle und Loevenhart[2]) den Schluss, dass „die hemmende Wirkung verschiedener Stoffe auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd keineswegs eine wirkliche Analogie zwischen organischen und anorganischen Katalysatoren anzeigt". Wenn damit gesagt sein soll, dass keinerlei mysteriöser Zusammenhang zwischen Enzymen und kolloidalen Metallen — abgesehen von der kolloidalen Natur beider — besteht, und dass der Einfluss auf beide Wirkungen auf Grund chemischer Tatsachen erklärt werden kann, so bin ich ganz derselben Meinung, wie oben angedeutet worden ist. Wenn jedoch gemeint sein soll, dass ein fundamentaler Unterschied zwischen der Wirkung von Enzymen und von anorganischen Katalysatoren vorhanden ist, so kann ich mich dieser Behauptung nicht anschliessen. In meiner frühern Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Enzymkatalyse und die Platinkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd genau denselben Gesetzen gehorchen. Der Umstand, dass einige Substanzen die beiden Reaktionen in verschiedener Weise beeinflussen, ist kein Beweis für einen fundamentalen Unterschied, denn wie Kastle und Loevenhart

[1]) Hardy, loc. cit. S. 124. — Bredig, loc. cit. S. 9—22. — Freundlich, Diese Zeitschr. **44**, 129 (1903).

[2]) Loc. cit. S. 424.

selbst gezeigt haben, wirken verschiedene Stoffe verschieden auf die Katalyse durch feinverteilte Metalle, je nach der chemischen Natur des Katalysators.

Aus den Wirkungen von Giften lassen sich allem Anschein nach keine bestimmten Schlüsse bezüglich der Anwendbarkeit oder Nichtanwendbarkeit der Nernstschen Hypothese auf die hier in Frage kommenden Reaktionen ziehen, da die Annahme, dass ein Teil des Katalysators durch chemische Verbindung mit dem Gifte unwirksam gemacht wird, in beiden Fällen zu einer Erklärung der Verzögerungen führen würde.

Die in dieser Arbeit erlangten Resultate sind in voller Übereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation, wonach die Ionen chemisch viel reaktionsfähiger sind, als die undissociierten Moleküle. Dies zeigt sich deutlich in dem Verhalten von Säuren und in besonders augenfälliger Weise in dem Kontrast zwischen der Giftwirkung des teilweise dissociierten Cyanwasserstoffs und Merkurichlorids und dem praktisch undissociierten Merkuricyanid. Damit soll indessen nicht behauptet werden, dass in derartigen Fällen die undissociierten Moleküle chemisch völlig unwirksam sind. Die Resultate von Kahlenberg, Clark u. a. für die Giftwirkung verschiedener Substanzen auf Pflanzen, Fische, Schimmelpilze usw., obgleich zweifellos durch Diffusionsvorgänge kompliziert, deuten in vielen Fällen auf eine von den undissociierten Molekülen ausgehende Wirkung hin. Auch scheint kein guter Grund dafür vorhanden zu sein, einer grossen Anzahl von undissociierten Molekülen einen gewissen Grad von chemischer Reaktionsfähigkeit abzusprechen. Die Versuche von Euler u. a., zu zeigen, dass alle chemischen Reaktionen Ionenreaktionen sind, sind bisher von keinem entschiedenen Erfolg begleitet gewesen. Was absolut sicher ist, ist die Tatsache, dass die chemische Reaktionsfähigkeit von Atomen oder Atomaggregaten durch die Aufnahme elektrischer Ladungen in enormer Weise erhöht wird.

Zusammenfassung.

1. Die Wirkung verschiedener Substanzen auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Hämase, einem aus Blut gewonnenen Enzym, ist quantitativ gemessen worden.

2. Es ist gezeigt worden, dass die verzögernde Wirkung, welche von Säuren ausgeübt wird, in erster Linie der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist.

3. Die positiven Alkali- und Erdalkalimetallionen haben keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktion.

4. Die *Cl*- und *Br*-Ionen haben eine ausgesprochene Verzögerungswirkung auf die Katalyse; das *F*-Ion ist von nur geringer Wirkung.

5. Nitrate, Chlorate und Perchlorate haben eine starke, verzögernde Wirkung auf die Katalyse, Persulfate hingegen nur eine geringe.

6. H_2S, Jod, Merkurichlorid und Merkuribromid sind starke Gifte, Merkuricyanid hat nur eine schwach verzögernde Wirkung.

7. Kohlenoxyd, Arsentrioxyd und Formaldehyd haben keine merklich giftigen Wirkungen.

8. Der wahrscheinliche Mechanismus der in Frage stehenden Katalyse ist erörtert worden, und es ist darauf hingewiesen worden, dass die Resultate am einfachsten auf Grund der Nernstschen Hypothese erklärbar sind, dass das, was wir bei derartigen Reaktionen messen, eine Diffusionsgeschwindigkeit ist.

9. Die Art und Weise, auf welche Gifte ihre Wirkung auf die Reaktionen ausüben können, ist diskutiert worden, und es sind Gründe dafür angegeben worden, dass in manchen Fällen eine chemische Erklärung der beobachteten Erscheinungen vorzuziehen ist.

10. Es ist gezeigt worden, dass während viele Gifte eine ähnliche Wirkung auf die Katalyse durch Platin und durch Hämase ausüben, andere sich den beiden Reaktionen gegenüber ganz verschieden verhalten.

11. Es ist gezeigt worden, dass die mit Giften erhaltenen Resultate in voller Übereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation stehen.

St. Marys Hospital Medical School London,
Januar 1905.

Theorie der amphoteren Elektrolyte.

Teil II.

Von

Prof. James Walker[1]).

In einer frühern Abhandlung[2]) ist gezeigt worden, dass die Konzentrationen der verschiedenen, in einer wässerigen Lösung vorhandenen Ionen eines amphoteren Elektrolyten $HXOH$ durch Ausdrücke dargestellt werden können, welche die Konzentration des nicht ionisierten Stoffes, die Dissociationskonstanten der als Säure, resp. als Base wirkenden Substanz und die Dissociationskonstante des Wassers enthalten. Da die dort abgeleiteten Ausdrücke in der vorliegenden Abhandlung häufig vorkommen werden, seien sie hier nicht nur in ihrer ursprünglich, auf vorwiegend sauere Elektrolyte anwendbaren Form wiedergegeben, sondern auch in der Form, die sich zur Berechnung eignet, wenn der amphotere Stoff vorwiegend basischer Natur ist. Bedeutet k_a, resp. k_b die Säure-, resp. Basendissociationskonstante des Wassers, so lassen sich die molekularen Konzentrationen der verschiedenen, sich am Gleichgewichte beteiligenden Stoffe folgendermassen darstellen:

$H^{\cdot}$	OH'	XOH'	$HX^{\cdot}$	$\underbrace{HXOH + X}$
a	b	c	d	u

$$a = \sqrt{\frac{K + k_a u}{1 + \frac{k_b u}{K}}} \quad (1) \qquad a = \frac{K}{b} \quad (1')$$

$$b = \frac{K}{a} \quad (2) \qquad b = \sqrt{\frac{K + k_b u}{1 + \frac{k_a u}{K}}} \quad (2')$$

$$c = \frac{k_a u}{a} \quad (3) \qquad c = \frac{k_a}{K} u b \quad (3')$$

$$d = \frac{k_b}{K} u a \quad (4) \qquad d = \frac{k_b u}{b} \quad (4')$$

---

[1]) Übersetzt von W. Neumann.

[2]) Diese Zeitschr. **49**, 82 (1904); auch Proc. Roy. Soc. **73**, 155 (1904).

Es ist weiterhin gezeigt worden, dass die Anwendung der Theorie auf die von Ostwald und Winkelblech untersuchten Amidobenzoesäuren das abnorme Verhalten derselben rechtfertigte und namentlich zur Berechnung von Werten der molekularen Leitfähigkeit führte, die mit den beobachteten in befriedigender Übereinstimmung standen. Eine gründliche Wiederberechnung der Resultate zeigt, dass die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment um so vollständiger ist, je strenger erstere angewendet wird. Infolge eines systematischen Fehlers in der ersten Berechnung waren die Werte von d, wenn das Verhältnis $k_b : K$ gross ist, etwas zu hoch, da die Gesamtkonzentration $\eta = \frac{1}{v}$ bei der Berechnung aus Versehen gleich $u + a + d$ gesetzt worden war, an Stelle von $u + a + 2d$. Der letztere Wert ergibt sich auf folgende Weise: Die Gesamtkonzentration (entsprechend der Zusammensetzung der Lösung, wenn keine Dissociation eingetreten wäre) ist offenbar die Summe der Konzentrationen aller Stoffe, welche X enthalten, da dieses der Voraussetzung nach weder Association, noch Dissociation erleidet. Die Gesamtkonzentration ist daher:

$$\eta = u + c + d, \qquad \text{oder:} \qquad \eta = u + a + 2d,$$

da $b + c = a + d$[1]) und b in sauern Lösungen einen verschwindend kleinen Wert hat.

Die folgende Tabelle enthält die Werte von a und d, multipliziert mit 10^5. Sie ist eine erweiterte und korrigierte Form der in der ursprünglichen Arbeit auf Seite 88 angegebenen Tabelle, an deren Stelle sie zu setzen ist.

$k_a = 10^{-5}$.

v	$\frac{k_b}{K} = 0$		$\frac{k_b}{K} = 1$		$\frac{k_b}{K} = 10$		$\frac{k_b}{K} = 100$		$\frac{k_b}{K} = 1000$	
	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d
1	316	0	224	223	95·3	934	31·5	2960	9·99	8330
10	100	0	95	8·5	70·5	69·0	30·1	283	9·94	830
100	31·2	0	31	0·3	29·7	2·9	22·0	20·6	9·44	79
1000	9·5	0	9·5	0·0	9·4	0·1	9·06	0·8	6·73	5·5
10000	2·71	0	2·71	0·0	2·70	0·01	2·69	0·02	2·61	0·13

Diese Tabelle zeigt noch deutlicher als die ursprüngliche die Eigentümlichkeiten, auf welche schon in der frühern Abhandlung hingewiesen wurde. Wenn die darin enthaltenen Zahlen zur Berechnung der scheinbaren Dissociationskonstante k_0 verwendet werden, so findet man, dass

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 85 (1904).

bis zu dem Verhältnis $\frac{k_b}{K} = 10$ die Werte dieselben bleiben (Seite 90), die neuen Werte, für die andern Verhältnisse, sind die folgenden:

v	$k_0 \cdot 10^5$ berechnet aus $\alpha = a + \frac{d}{5}$ und $\alpha = a + \frac{d}{6}$			
	$\frac{k_b}{K} = 100$		$\frac{k_b}{K} = 1000$	
	$a + \frac{d}{5}$	$a + \frac{d}{6}$	$a + \frac{d}{5}$	$a + \frac{d}{6}$
10	0·756	0·602	3·15	2·22
100	0·700	0·662	0·65	0·52
1000	0·936	0·930	0·67	0·63

Diese Zahlen weichen nur wenig von den früher erhaltenen ab.

Was nun die Berechnung von k_0 für die Amidobenzoesäuren betrifft, so sei die folgende, verbesserte Methode zur Ermittlung des Wertes der Konstanten k_a erwähnt, welche hier der direkten Messung nicht zugänglich ist. Früher war dieser Wert dem experimentell bestimmten Wert von k_0 bei der Verdünnung 1024 (also der grössten überhaupt untersuchten Verdünnung) angepasst worden, da in den betrachteten Fällen die Konstanten k_a und k_0 bei diesen Verdünnungsgraden einander am nächsten kamen. Dieser Vorteil wird indessen mehr als aufgewogen durch den Nachteil, dass unter diesen Umständen die Versuchsfehler, verursacht durch die Leitfähigkeit des Wassers, Oxydation an den Elektroden usw. ihr Maximum erreichen. Bei der Wiederberechnung ist daher k_a dem Wert von k_0 in der konzentriertesten anstatt in den verdünntesten Lösungen angepasst worden, um die Versuchsfehler so weit als möglich zu eliminieren. Diese Art der Berechnung hat in allen Fällen die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten der Leitfähigkeit verbessert, wie ein Vergleich der folgenden Tabellen mit den früher angeführten (Seite 93 und 94) zeigt.

o-Amidobenzoesäure.

$\frac{k_b}{K} = 112$ $k_a = 1{\cdot}04 . 10^{-5}$ $\mu_\infty H^{\cdot}, XOH' = 357$ $\mu_\infty HX^{\cdot}, XOH' = 70.$

v	α	d	μ ber.	μ gef.	$k_0 \cdot 10^5$ ber.	$k_0 \cdot 10^5$ *Ostw.*	$k_0 \cdot 10^5$ *Wink.*
64	$24{\cdot}0 . 10^{-5}$	$39{\cdot}1 . 10^{-5}$	7·24	7·21	0·66	0·66	0·65
128	20·4	16·6	10·8	10·8	0·74	0·74	0·74
256	16·3	6·6	16·2	16·2	0·84	0·84	0·84
512	12·4	2·5	23·6	23·6	0·92	0·91	0·92
1024	9·1	0·89	33·8	33·7	0·97	0·97	0·96

p-Amidobenzoesäure.

$\frac{k_b}{K} = 210$ $k_a = 1{\cdot}21.10^{-5}$ $\mu_\infty H^{\cdot}, XOH' = 356$ $\mu_\infty HX^{\cdot}, XOH' = 68$.

v	a	d	μ ber.	μ *Ostw.*	μ *Wink.*	$k.10^5$ ber.	$k_0.10^5$ *Ostw.*	$k.10^5$ *Wink.*
32	22·3.10−5	132·7.10−5	5·42	—	5·43	0·74	—	0·74
64	20·9	62·1	7·46	7·53	7·49	0·71	0·72	0·71
128	18·7	27·8	10·95	10·86	11·12	0·76	0·75	0·79
256	15·8	11·7	16·42	16·34	16·84	0·88	0·87	0·91
512	12·5	4·55	24·37	24·24	26·29	0·98	0·98	1·06
1024	9·4	1·68	35·40	35·01	36·86	1·07	1·05	1·17

m-Amidobenzoesäure.

$\frac{k_b}{K} = 1100$ $k_a = 1{\cdot}63.10^{-5}$ $\mu_\infty H^{\cdot}, XOH' = 355$ $\mu_\infty HX^{\cdot}, XOH' = 66$.

v	a	d	μ ber.	μ *Wink.*	$k_0.10^5$ ber.	$k_0.10^5$ *Wink.*
64	11·75.10−5	159·0.10−5	9·38	9·36	1·12	1·12
128	11·37	77·0	11·68	11·72	0·87	0·88
256	10·70	36·2	15·84	16·04	0·81	0·84
512	9·64	16·2	23·00	23·40	0·88	0·91
1024	8·20	6·81	34·40	35·24	1·02	1·07

Selbst bei der *m*-Säure, bei welcher die Versuchsfehler infolge der Oxydation am grössten sind, ist die Übereinstimmung bemerkenswert gut.

Wenn der ionisierte Bruchteil gross ist, d. h. wenn u nicht mehr angenähert gleich η gesetzt werden kann, ist die Berechnung der Konzentrationen der verschiedenen Komponenten in der Lösung schwierig. Damit man sich vorkommenden Falls eine Vorstellung von der Grösse von u machen kann, gebe ich hier eine Tabelle an, welche die Werte von $\frac{u}{\eta} = uv$, d. h. den nichtdissociierten Bruchteil des Elektrolyten unter sehr verschiedenen Bedingungen enthält.

$uv = \frac{u}{\eta}$ für $k_a = 10^{-4}$.

v	$\frac{k_b}{K} = 1$	$\frac{k_b}{K} = 10$	$\frac{k_b}{K} = 100$	$\frac{k_b}{K} = 1000$	$\frac{k_b}{K} = 10000$
0·1	0·980	0·940	0·833	0·613	0·333
1	0·980	0·940	0·833	0·613	0·333
10	0·965	0·937	0·833	0·613	0·333
100	0·904	0·893	0·822	0·612	0·333
1000	0·730	0·727	0·707	0·584	0·331
10000	0·382	0·382	0·380	0·364	0·277

Die vorstehende Tabelle gibt uv, wie man sieht, nur für Säurekonstanten $k_a = 10^{-4}$. Indessen ist es nicht schwer, aus dieser Tabelle

uv für andere k_a-Werte zu berechnen. Wenn es z. B. erwünscht ist, v für einen gegebenen Wert von u zu bestimmen, können wir von der folgenden Beziehung Gebrauch machen, wobei r das Verhältnis $\frac{k_b}{K}$ bedeuten soll.

$$\eta = u + a + 2d, \qquad \eta - u = a(1 + 2ru).$$

Wenn wir nun einen andern amphoteren Elektrolyten mit einem andern k_a aber dem gleichen k_b betrachten, so haben wir:

$$\eta' - u = a'(1 + 2ru);$$

da aber r und u in beiden Gleichungen gleich sind, so erhalten wir durch Division:

$$\eta' - u = \frac{a'}{a}(\eta - u).$$

Wenn es sich um einen Elektrolyten von ausgesprochen sauerem Charakter handelt, so können wir in dem Ausdruck für a, K im Vergleich zu $k_a u$ vernachlässigen[1]) und erhalten:

$$a = \sqrt{\frac{k_a u}{1 + ru}}, \qquad a' = \sqrt{\frac{k_a' u}{1 + ru}}, \qquad \frac{a'}{a} = \sqrt{\frac{k_a'}{k_a}}.$$

Es ergibt sich daher schliesslich:

$$\eta' = u + \sqrt{\frac{k_a'}{k_a}}(\eta - u).$$

Sind daher die Wert von η und u für ein k_a gegeben, so können wir leicht den Wert von η (oder von v) für ein anderes k_a berechnen, vorausgesetzt, dass r und u unverändert bleiben.

Für gewöhnlich steht man indessen der entgegengesetzten Aufgabe gegenüber, nämlich der Bestimmung von u für einen gegebenen Wert von v. Auch hierzu kann die Tabelle auf Grund der folgenden Betrachtungen benutzt werden. Nach Vernachlässigung von K im Vergleich zu $k_a u$ können wir wieder wie vorher schreiben:

$$\eta - u = a + 2aru,$$

oder nach Multiplikation der Gleichung mit v und Umstellung:

$$uv = \frac{1 - av}{1 + 2ra}.$$

Durch Substitution des Wertes von a in Ausdrücken von u und den Konstanten, erhalten wir:

$$uv = \frac{1 - v\sqrt{\frac{k_a u}{1 + ru}}}{1 + 2r\sqrt{\frac{k_a u}{1 + ru}}},$$

[1]) Vergl. loc. cit. S. 83.

$$uv = \frac{1 + v\sqrt{\dfrac{k_a uv}{v + ruv}}}{1 + 2r\sqrt{\dfrac{k_a uv}{v + ruv}}}.$$

Bezeichnen wir das Produkt uv mit p, so ergibt sich durch Umstellung, Quadrieren und Ordnen nach Potenzen von p:

$$(r - 4k_a r^2)p^3 + (v - 2r - 4k_a rv)p^2 + (r - 2v - k_a v^2)p + v = 0.$$

Setzen wir schliesslich l an Stelle des reziproken Wertes von k_a, und dividieren wir die Gleichung durch v, so erhalten wir:

$$\left(\frac{r}{v} - \frac{4r^2}{lv}\right)p^3 + \left(1 - \frac{2r}{v} - \frac{4r}{l}\right)p^2 + \left(\frac{r}{v} - 2 - \frac{v}{l}\right)p + 1 = 0.$$

Die Koeffizienten von p sind homogene Funktionen von v, r und l vom nullten Grade. Daher wird, wenn wir v, r und l im gleichen Verhältnis ändern, der Wert von p unbeeinflusst bleiben. Mit andern Worten, durch Erhöhung der Konstante k_a auf das n-fache und gleichzeitige Verminderung von v und r (oder k_b) im gleichen Verhältnis, wird der nichtdissociierte Bruchteil nicht verändert.

Im folgenden geben wir ein Beispiel für die Anwendung der Tabelle in Verbindung mit dem eben erhaltenen Resultat. Es sei gesucht der Wert von $u'v'$ für $k_a' = 10^{-3}$, $\frac{k_b'}{K} = 100$, $v' = 10$. Die Tabelle gibt die Werte für $k_a = 10^{-4}$. Wir müssen daher, bei Benutzung der Tabelle $\frac{k_b'}{K}$ und v' in demselben Verhältnis vergrössern, in welchem k_a' vermindert ist. In dem gegebenen Falle müssen wir also in der Tabelle den Wert für $\frac{k_b}{K} = 1000$ und $v = 100$ aufsuchen. Die gesuchte Zahl ist $uv = u'v' = 0{\cdot}612$, woraus folgt, dass $u' = 0{\cdot}0612$.

Die Schlussfolgerung, dass der nichtdissociierte Bruchteil durch gleichzeitige Veränderung von $\frac{1}{k_a}$, k_b und v im gleichen Verhältnis, nicht beeinflusst wird, ist von Wichtigkeit für die Diskussion der Dissociation von einer Reihe amphoterer Elektrolyte, bei welchem das Produkt $k_a k_b$ konstant ist. Ostwald[1]) fand, dass der Einfluss eines Substituenten auf die Dissociationskonstanten einfacher Säuren von solcher Art ist, dass die Konstante jeder Säure durch einen bestimmten Substituenten in einem Verhältnis vergrössert oder verkleinert wird, welches, obgleich nicht konstant für verschiedene Säuren, für eine Reihe ähn-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 171 (1889).

licher Stoffe gewöhnlich von derselben Grössenordnung ist. Dieselbe Regel gilt zweifelsohne auch für Basen, obgleich hier genaue Daten fehlen. Allenfalls wissen wir, dass, wenn Chlor in einer einfachen Säure an Stelle von Wasserstoff substituiert wird, die Dissociationskonstante eine bedeutende Erhöhung erfährt, und wir wissen auch, dass die gleiche Substitution bei einer einfachen Base die Stärke derselben erheblich vermindert. Nehmen wir nun an, dass die Substitution bei einem amphoteren Elektrolyten stattfindet. Als primäre Wirkung sollte man eine beträchtliche Erhöhung des Wertes von k_a und eine entsprechende Verminderung von k_b erwarten. Diese primäre Wirkung wird indessen in vielen Fällen eine Komplikation erleiden durch stereochemische Einflüsse und möglicherweise durch den sekundären Einfluss, welchen die Veränderung der Stärke der sauern Gruppe auf die Stärke der basischen Gruppe und umgekehrt, ausüben kann. Winkelblech fand im Gegensatz hierzu, dass die Substitution von Methyl für Wasserstoff bei dem Glykokoll die Säure- und Basenkonstante gleichzeitig verminderte, und gleiches gilt für den Einfluss der Isomerie bei den Amidobenzoesäuren. Möglicherweise wird in den angeführten Fällen die primäre Wirkung durch darüber gelagerte sekundäre Einflüsse verdeckt, denn in dem analogen Falle der fortgesetzten Methylierung der Amidobenzoesäuren werden die sauern Muttersubstanzen schliesslich in Derivate von ausgesprochen basischem Charakter übergeführt. Die eingehende Untersuchung dieser Methylderivate wird jetzt in meinem Laboratorium vorgenommen.

Wenden wir uns nun der theoretischen Erörterung des einfachen Falles zu, in welchem das Produkt $k_a k_b$ für eine Reihe amphoterer Säuren konstant ist, so finden wir, dass die Verdünnung, bei welcher eine bestimmte Dissociation eintritt, um so grösser wird, je näher die Konstanten einander kommen oder, in andern Worten, dass bei einer bestimmten Verdünnung der nicht ionisierte Bruchteil uv wächst, je mehr sich der Wert von k_b demjenigen von k_a nähert. Aus der Tabelle auf Seite 709 ist ersichtlich, dass der Einfluss der Verdünnung auf den nicht dissociierten Bruchteil bei den üblichen Verdünnungen verhältnismässig klein ist, wenn der Wert von k_b beträchtlich ist. Hieraus folgt, dass in dem betrachteten Bereich eine zehnfache Vergrösserung von k_a und eine entsprechende Verkleinerung von k_b keinen merklichen Einfluss auf das Produkt uv bei derselben Verdünnung v ausüben wird, obgleich nach Gleichung (4) das Verhältnis von $H^{\cdot}$ zu $HX^{\cdot}$ erheblich wachsen muss. Trotz des annähernd konstanten Dissociationsgrades haben wir daher eine beträchtliche Variation der relativen Mengen der

vorhandenen Ionen, nicht nur bei derselben Säure bei verschiedenen Verdünnungen, sondern auch bei derselben Verdünnung bei einer Reihe von Säuren mit verschiedenen Konstanten, sofern nur das Produkt aus der Säure- und der Basenkonstante das gleiche ist. Diese annähernde Konstanz von uv vereinfacht häufig die Auswertung in einem gegebenen Falle sehr erheblich. Wir betrachten etwa in der Reihe amphoterer Stoffe mit konstantem $k_a k_b$ denjenigen, für welchen $k_a = k_b$ ist. Dieser Stoff wird absolut neutral sein, und seine Dissociation und daher auch das Produkt uv werden bei allen Verdünnungen die gleichen bleiben. (Vergl. frühere Abhandlung Seite 87.) Hier ist die Berechnung von uv leicht, da $c + d = 2d$ die dissociierte Menge angibt, und da $a = b = \sqrt{K}$ ist. Gleichung (4) verwandelt sich dann in $d = \frac{ku}{\sqrt{K}}$, und da $v^{-1} = u + 2d$ ist, so ergibt sich:

$$uv = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 2k}.$$

Bei 25° ist $K = 1{\cdot}2 \times 10^{-14}$, so dass für diese Temperatur:

$$uv = \frac{1{\cdot}095 \times 10^{-7}}{1{\cdot}095 \times 10^{-7} + 2k} \text{ ist.} \qquad (5)$$

Um ein Beispiel für diese Berechnungsweise zu geben, wählen wir den auf Seite 711 betrachteten Fall. Wir wollen den Wert von uv wissen für $k_a = 10^{-3}$, $\frac{k_b}{K} = 100$ und $v = 10$. Hier ist $k_b = 1{\cdot}2 \times 10^{-12}$ und $k_a k_b = 1{\cdot}2 \times 10^{-15}$. Für einen Stoff mit demselben Produkt $k_a k_b$, wo aber $k_a = k_b$ ist, würde $k = \sqrt{1{\cdot}2 \times 10^{-15}} = 0{\cdot}3465 \times 10^{-7}$ sein. Durch Anwendung von Formel (5) erhalten wir $uv = 0{\cdot}613$ in guter Annäherung an den wahren Wert 0·612.

Die hier angedeutete Rechnungsweise ist nur bei grossen Verdünnungen und in Fällen, in denen die beiden Konstanten sehr verschieden sind, nicht anwendbar. Jedenfalls ermöglicht sie eine nützliche erste Annäherung an den Wert von u und gibt die Grenze an, welche uv bei wachsender Konzentration in maximo erreichen kann.

Wenn wir in der Tabelle auf Seite 709 k_a und k_b vertauschen, so bleibt uv unverändert. Wir sind daher jetzt imstande, die ganze Reihe von amphoteren Elektrolyten mit einem konstanten Produkt $k_a k_b$ zu betrachten, anfangend mit einer praktisch einfachen Säure (d. h. einem Stoffe, dessen k_b klein ist im Vergleich zu K) und endend mit einer praktisch einfachen Base (d. h. einem Stoffe, dessen k_a verglichen mit K klein ist). Wenn k_a kleiner wird, und k_b wächst, so nimmt die Ge-

samtdissociation zunächst schnell, dann langsamer ab, um sich innerhalb eines ziemlich weiten Gebietes praktisch konstant auf dem Minimalwert zu halten. Tatsächlich erreicht wird derselbe, wenn $k_a = k_b$ ist. Bei diesem Punkt haben wir es mit einem absolut neutralen Stoff zu tun. Wenn k_a noch weiter ab- und k_b entsprechend zunimmt, fängt die Dissociation zunächst wieder langsam an zu steigen, und die betrachteten Stoffe erlangen mehr und mehr basischen Charakter. Schliesslich nimmt die Dissociation rasch zu, und wir gelangen zu einer praktisch einfachen Base.

Bei der Anwendung dieser Ergebnisse ist es wesentlich, sich zu vergegenwärtigen, dass dieselben unter der Voraussetzung erhalten worden sind, dass K im Vergleich zu $k_a u$ vernachlässigt werden kann, wenn es sich um eine amphotere Säure handelt, und im Vergleich zu k_b, wenn eine amphotere Base in Frage kommt. Sollte daher die vorwiegende Konstante oder die Gesamtkonzentration sehr klein sein, so muss diese Vernachlässigung gebührende Berücksichtigung finden.

Seit der Veröffentlichung meiner frühern Abhandlung hat Herr John Johnston in meinem Laboratorium einige Versuche über die Leitfähigkeit von Asparagin und von Kakodylsäure gemacht, zwei ausgesprochen amphoteren Elektrolyten von etwas anderm Charakter, als die schon untersuchten Amidobenzoesäuren.

Asparagin ist insofern von Interesse, als sowohl seine Säure- als auch seine Basenkonstante von Winkelblech aus der Hydrolyse der beiden Salzarten, welche es zu bilden vermag, berechnet worden ist. Die von ihm ermittelten Werte waren $k_a = 5{\cdot}2 \times 10^{-9}$ und $\frac{k_b}{K} = 150$. Legt man diese Werte der Rechnung zugrunde, und nimmt man an, dass $\mu H^{\cdot}, XOH' = 355$ und $\mu HX^{\cdot}, XOH' = 66$ ist, so gelangt man durch Anwendung der eben beschriebenen Methode zu der Zahl 0·087 für die molekulare Leitfähigkeit bei $v = 16$. Der von Walden[1]) direkt bestimmte Wert war 0·541. Winkelblech bestimmte ebenfalls die molekulare Leitfähigkeit und fand Zahlen, welche ungefähr 40% kleiner als die Waldenschen sind. Trotzdem hält er sie noch für zu gross. Die Ursache dieser Abweichungen ist der äusserst niedrige Wert der Leitfähigkeit von Asparagin, weshalb jede leitende Verunreinigung entweder in der Substanz selbst oder im Lösungswasser eine relativ sehr grosse Wirkung ausübt. Auf meine Veranlassung hat Herr Johnston durch so lange wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser, bis dadurch keine

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 483 (1891).

Verminderung der Leitfähigkeit mehr bewirkt wurde, ein sehr reines Präparat von Asparagin hergestellt. Er stellte fest, dass bei einem Präparat, welches im gewöhnlichen analytischen Sinne als rein betrachtet werden konnte, nicht weniger als 24-maliges Umkristallisieren erforderlich war, um die Leitfähigkeit auf einen konstanten, von weiterm Umkristallisieren nicht mehr beeinflussten Wert zu bringen. Das Lösungswasser, welches bei den letzten Wiederholungen des Umkristallisierens und zur Bestimmung der Leitfähigkeit benutzt wurde, war in der von Walker und Cormack[1]) angegebenen Weise gereinigt worden. Die konstante molekulare Leitfähigkeit von Asparagin, welche mit diesem Wasser gefunden wurde, betrug, für $v = 16$, 0·096. Diese experimentell gefundene Zahl ist noch etwas zu gross, wegen der Unmöglichkeit, sämtliche leitenden Verunreinigungen aus dem Wasser zu entfernen. Der hierdurch verursachte Fehler dürfte etwa den zehnten Teil des Gesamtwertes der Leitfähigkeit ausmachen[2]). Im Hinblick auf den experimentellen Fehler ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Zahlen so gut, als nur erwartet werden konnte.

Die Resultate im Falle der Kakodylsäure sind von Herrn Johnston an anderer Stelle[3]) veröffentlicht worden. Sie stehen gleichfalls in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie, welche demnach durch Leitfähigkeits- und Hydrolysemessungen in einem Bereich von k_a zwischen 5×10^{-9} und $1{\cdot}6 \times 10^{-5}$ und von $\frac{k_b}{K}$ zwischen 32 und 1100 geprüft worden ist.

Eine interessante theoretische Frage erhebt sich in Verbindung mit der Kakodylsäure, deren Formel gewöhnlich $(CH_3)_2AsOOH$ geschrieben wird. Diese Formel lässt sich nicht unter die allgemeine Formel $HXOH$, welche auf die Amidosäuren anwendbar ist, bringen, da sich das einzige in ihr enthaltene, ersetzbare Wasserstoffatom in der Hydroxylgruppe befindet. Auf den Unterschied dieser beiden Klassen von amphoteren Elektrolyten ist schon von Ostwald[4]) hingewiesen worden. Vom Standpunkte der eben entwickelten Theorie ist es indessen unnötig, ihn in Betracht zu ziehen, da, solange der nichtdissociierte Teil keiner molekularen Association unterliegt, die Theorie unverändert auf beide Klassen anwendbar ist. Die Gefrierpunktsbestimmungen von Zawidzki zeigen, dass diese Bedingung für Kakodylsäure erfüllt ist.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **77**, 8 (1900).

[2]) Vergl. Walker und Cormack, loc. cit. S. 18.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3625 (1904).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 36 (1899).

Bezüglich der Gefrierpunktsdepression und der damit in Verbindung stehenden Erscheinungen, welche an sich nicht associierenden amphoteren Elektrolyten zu beobachten sind, seien hier die folgenden Punkte hervorgehoben. Da die Bildung von $HX^{\cdot}$ und XOH' aus $HXOH$ in der ersten Klasse oder von $Y^{\cdot}$ und YO' aus YOH in der zweiten Klasse keine Veränderung der Gesamtzahl von Molekülen hervorbringt, so ist diese Art von Dissociation nicht mit einer Änderung des Gefrierpunktes der Lösung verbunden. Die Bildung von $H^{\cdot}$ und OH' anderseits vergrössert die Gesamtzahl von Molekülen und mithin auch die Gefrierpunktserniedrigung. Wir können deshalb kurz sagen, dass die Säure- und Basendissociation eines amphoteren Elektrolyten die Gefrierpunktsdepression oder die davon abgeleiteten Grössen erhöht, während die „Salz"-Dissociation[1]) das nicht tut. In Verbindung mit Leitfähigkeitsversuchen sollten die Gefrierpunktsmessungen bei löslichen Elektrolyten von beträchtlicher Dissociation brauchbare Resultate liefern. Um festzustellen, bis zu welchem Grade die Säure- oder Basendissociation — im Gegensatz zur Salzdissociation — stattgefunden hat, können in manchen Fällen Messungen der elektromotorischen Kräfte mit Wasserstoffelektroden erfolgreich angewendet werden. Versuche nach dieser Richtung sind jetzt im Gange.

[1]) Der im englischen Text gebrauchte Ausdruck „saline"ionisation ist hier mit „Salz"-Dissociation übersetzt worden. Isofern aber die bei Salzen eintretende Dissociation gerade nicht von dieser Art ist, so würde sich eher der Ausdruck „Amphoterdissociation" empfehlen. *Anm. des Übers.*

Ein neues radioaktives Element, welches Thoriumstrahlung aussendet.

Von

O. Hahn.

(Vorläufige Mitteilung[1]).)

[Das Material für diese Untersuchung wurde von Sir William Ramsay beschafft; es war der nach dem Schmelzen mit Bisulfat erhaltene Rückstand von 250 kg des kubischen Minerals von Ceylon, für welches von Prof. Dunstan der Name „Thorianit" vorgeschlagen worden ist. Der Rückstand wurde mit Carbonat geschmolzen, die Kieselsäure entfernt, und die Carbonate wurden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Blei wurde als Sulfid gefällt, und dann wurden die Carbonate nochmals gefällt. Diese vorbereitenden Operationen wurden von Herrn Charles Tyrer und Herrn Dr. Denison ausgeführt.]

Der Rückstand wog etwa 18 g, und eine vorläufige Schätzung der Radioaktivität führte zu der Annahme, dass er etwa 15 mg des reinen Radiumbromids enthielt. Die Carbonate wurden in reiner wässeriger Bromwasserstoffsäure gelöst, und die Bromide nach Giesels Methode fraktioniert. Aber bald traf man auf Schwierigkeiten; der löslichere Anteil liess an Radioaktivität nicht nach, sondern wurde allmählich immer stärker radioaktiv; das Radium sammelte sich am wenigstlöslichen Ende, und die mittlern Fraktionen wurden relativ schwach an Radioaktivität.

Kleine Spuren von Eisen und andern in London unvermeidbaren Verunreinigungen sammelten sich in den löslichern Anteilen, und das Ferribromid gab ihnen ein bräunlichgelbes Aussehen. Diese und alle Fraktionen wurden wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt, und dabei fiel eine kleine Menge eines eigentümlichen dunkelbraunen Niederschlages aus. Er war ebenfalls radioaktiv, war in Salpetersäure mit einer fahlgrünen Farbe löslich, und beim Eindampfen setzten sich zwei

[1]) Der Royal Society in London, vorgelegt von Sir William Ramsay. Deutsch von E. Brauer.

Arten von Kristallen ab: leicht lösliche, grüne Kristalle und weniger lösliche, weisse. Die Untersuchung dieser Stoffe ist noch in Arbeit.

Durch eine Reihe von mühsamen Operationen wurde mit Hilfe von Ammoniak ein Niederschlag erhalten, der zur Abscheidung des Eisens in saurer Lösung mit Ammoniumoxalat behandelt wurde; das ergab etwa 10 mg eines kristallinischen Niederschlages, welcher am meisten aktiv unter den erhaltenen Präparaten war, und der nach zwei Monaten noch keine Verminderung seiner radioaktiven Kraft zeigt. Er leuchtet im Dunkeln schwach und ruft sowohl auf dem Platincyanür- wie auf dem Zinksulfidschirm helles Leuchten hervor. Wenn ein Luftstrom durch eine Lösung dieses Stoffes geblasen und auf einen Schirm gerichtet wird, der mit Zinksulfid überzogen wurde, so entsteht ein Leuchten, welches indessen an Intensität verschieden ist von demjenigen, welches entsteht, wenn ein entsprechender Versuch mit Giesels Emanium ausgeführt wird. Die Erscheinungen sind nicht so glänzend wie die mit einer starken Emaniumprobe, die von Prof. Giesel freundlichst gesandt war. Es war nicht möglich, jenes schöne Experiment auszuführen, welches darin besteht, dass man die Emanation auf dem Schirm herunterfliessen lässt und hernach wegbläst, vermutlich weil der neue Stoff β-Strahlen in zu grosser Fülle aussendet. Aber dass die trockene Substanz auch Emanation aussendet, wurde leicht mit Hilfe eines Elektrometers entdeckt.

Der erste Eindruck, dass der neue Stoff identisch wäre mit Aktinium oder Emanium, stellte sich als unhaltbar heraus[1]), denn das neue Präparat entwickelt eine der Thoriumstrahlung identische Strahlung. Verschiedene Proben gaben für die Abnahme-Halbperiode 52 bis 55 Sekunden; für die Halbperiode der induzierten Aktivierung wurden etwas wie $11^1/_2$ Stunden gefunden, und ein kleiner Rest Aktivierung bleibt und vergeht sehr langsam. (Die Halbperiode für die Thoriumemanation wurde von Le Rossignol und Gimingham[2]) zu 51·2 Sekunden gefunden; Bronson, der in Rutherfords Laboratorium arbeitete, fand 54 Sekunden.) Da diese Erscheinung bis jetzt noch nicht bei der Thoriumemanation bemerkt worden ist, kann vermutet werden, entweder dass radioaktive Substanz mit dem neuen Stoff in sehr kleinen Spuren vermischt ist, weshalb die induzierte Radioaktivität eine lange Abfall-

[1]) Die Messungen der Strahlungen und erregten Aktivierungen wurden unter Mitarbeit von Dr. Sackur ausgeführt, der in diesem Laboratorium arbeitet; wir bestimmten auch wieder die Halbperiode der Abnahme der Emanation von Giesels Emanation zu ungefähr drei Sekunden, und für seine induzierte Aktivierung eine Periode von etwa 36 Sekunden. Genauere Messungen sind in Arbeit.

[2]) Phil. Mag. Juli 1904, 107.

periode haben muss, oder, was weniger wahrscheinlich ist, dass die induzierte Aktivität des Thoriums, wie die des Radiums, sich in ein anderes Produkt mit einer langen radioaktiven Existenz umwandelt. Sicher ist, dass Radiumstrahlung und auch Rutherfords Radium-E abwesend waren.

Das Oxalat im Gewichte von 10 mg, in Chlorwasserstoff gelöst, gab eine beträchtlich grössere Menge Emanation, als aus 1 kg Thorium in Lösung entwickelt werden würde; folglich ist es mehr als 100000mal so aktiv als Thorium. Weitere Arbeit ergab, dass eine Anhäufung von 20 mg Material nahezu 250000mal so wirksam war, als das gleiche Gewicht Thoriumnitrat. Thorium selber, wenn überhaupt vorhanden, muss in minimaler Menge vorhanden sein, denn das Oxalat gibt zum grössten Teil Reaktionen auf Calcium. Ob dieser aktive Stoff ein konstant radioaktiver Bestandteil von Thoriumpräparaten ist, oder ob er ein neues radioaktives Element ist, bleibt noch unentschieden. Ihn quantitativ aus Thoriumsalzen auszuziehen, ist noch nicht versucht worden. Nach Fällung eines kleinen Teils von der Chlorwasserstofflösung des ursprünglichen Ammoniakniederschlages mit Ammoniak zeigt das Filtrat beträchtliche Radioaktivität, die in wenigen Tagen rapid abfällt, aber nicht ganz verschwindet, und die Entfernung dieses Stoffs vermindert nicht merklich die Radioaktivität des unlöslichen Rückstands. Ob das dem Thorium zuzuschreiben ist oder nicht, ist noch nicht quantitativ untersucht worden. Die nahe Beziehung des neuen Stoffs zum Thorium wird bewiesen nicht nur durch die anscheinende Identität der beiden Emanationen, sondern auch durch den Umstand, dass es aus einem Mineral abgeschieden wurde, das ungewöhnlich reich an Thorium[1]) ist.

Wir hoffen, dass es sich als möglich erweist, mittels mehrerer Konzentrationsprozesse ein noch stärker radioaktives Produkt zu erhalten, und mehr im einzelnen die chemischen Eigenschaften des Stoffs beschreiben zu können. Eine Schwierigkeit besteht in der Adhäsion des Stoffs an alle Niederschläge; alle Filter sind radioaktiv und können nur schwierig durch wiederholtes Waschen gereinigt werden. Die Aktivität des Sulfidniederschlags mag vielleicht diesem Umstande zu danken sein; die Emanation, welche er liefert, scheint identisch mit der, welche von dem mit Ammoniak hergestellten Niederschlage erhalten wird.

Neuere Untersuchungen scheinen zu zeigen, dass dieser Stoff im Boden anwesend ist, im Betrage vergleichbar mit Radium, aber doch

[1]) Es sind Arbeiten in diesem Laboratorium im Gange, bei denen versucht wird, den radioaktiven Stoff aus einer grossen Menge Thorium zu konzentrieren; aber bisher haben sich noch keine bestimmten Ergebnisse erzielen lassen.

beträchtlich kleiner. G. A. Blanc[1]) hat in einer Arbeit: „Die Radioaktivität der Mineralquellen", ein Gas beschrieben, welches Thoriumemanation enthält. N. M. Dadourian[2]) hat bei der Untersuchung der Radioaktivität von unterirdischer Luft nicht nur Radiumemanation entdeckt, sondern auch Thoriumemanation; und Elster und Geitel[3]) haben ein Präparat beschrieben, das aus dem Schlamm des Baden-Badener „Ursprung" erhalten worden war, das kein Thorium in auffindbarer Menge enthielt, aber dennoch Thoriumemanation aussandte, in einem Betrage, wie ihn $\frac{1}{2}$ g Thoriumoxyd hervorrufen würde. Sie vermuten daher die Anwesenheit eines neuen radioaktiven Elements. Ebenso mag die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt werden, dass inaktive Thorerde mehr als einmal erhalten worden sein soll.

Es ist fast sicher, dass alle diese Emanationen ein Produkt dieses neuen Stoffs sind und nicht vom Thorium selbst herrühren, denn der Betrag an Emanation, der aus Thorium erreichbar ist, ist so klein, dass, wenn er überhaupt gemessen werden kann, es möglich sein müsste, Thorium analytisch in der Quelle zu entdecken, aus der sie entwickelt wird.

[1]) Phil. Mag. **9**, 148—154.

[2]) Sill. Americ. Journ. of Science **19**, 16—22 (1905).

[3]) Radioaktivität der Sedimente der Thermalquellen: Chem. Centralblatt 1905, **1**, 651.

Über Gleichgewichte in den Systemen: $TlNO_3$—KNO_3[1], $TlNO_3$—$AgNO_3$[2] und $TlNO_3$—$NaNO_3$.

Von

C. van Eyk.

(Mit 3 Figuren im Text.)

$TlNO_3$—KNO_3.

Die Untersuchung über dieses System ist bereits mitgeteilt worden[1]). Bei weitern Versuchen über die Bildung von Mischkristallen von $TlNO_3$ und andern Nitraten wurde ausser dem Umwandlungspunkt des $TlNO_3$ bei 142·5° (dilatometrisch) ein zweiter Umwandlungspunkt bei 72·8° (dilatometrisch) gefunden. Diese letzte Umwandlung muss also auch in den Mischkristallen des KNO_3 und $TlNO_3$ stattfinden und ist früher von mir nicht beobachtet worden.

Umwandlungstemperaturen des $TlNO_3$. Durch neuere Versuche hat es sich herausgestellt, dass $TlNO_3$ in regulärer Kristallform erstarrt. Bei 142·5° findet eine Umwandlung in die rhomboedrische und bei 72·8° eine zweite Umwandlung in die rhombische Modifikation statt. Man kann den letzten Umwandlungspunkt leicht übersehen, weil der Umwandlungsprozess ein sehr langsamer ist. Bei fallender Temperatur kann die Überschreitung der Umwandlungstemperatur sehr bedeutend sein. Thermometrisch ist es also nicht möglich, die Umwandlung zu beobachten. Aber auch dilatometrisch kann dieselbe leicht übersehen werden, weil die Volumenänderung sehr klein ist.

Ich habe bei der Umwandlung rhombisch → rhomboedrisch eine kleine Volumenvergrösserung konstatiert ($\pm$ 0·0004 ccm pro 1 g $TlNO_3$). Da keine neue Methode angewendet wurde, werden die Einzelheiten der Bestimmungen auch für die weiter folgenden Versuche übergangen.

Bei meinen frühern Versuchen über die Umwandlungen der Mischkristalle von KNO_3—$TlNO_3$, welche auch optisch ausgeführt wurden, habe ich die Umwandlung bei 72·8° nicht beobachtet. Diese optischen

[1]) Diese Zeitschr. **30,** 430 (1899).

[2]) Verslagen koninkl. Akad. van Wetenschappen Amsterdam. Febr. 1900.

Versuche wurden mit sehr dünnen Schichten des Salzgemisches, welches auf einem Objektglas erstarrt war[1]), ausgeführt. Die Verzögerung ist hier so gross, dass die Umwandlung bei fallender Temperatur Stunden, manchmal Tage ausbleiben kann.

Nachdem ich gefunden hatte, dass bei 72·8° eine Volumenänderung stattfindet, konnte ich nun auch diese Umwandlung nach der optischen Methode beobachten, wenn die Schicht von erstarrtem $TlNO_3$ weniger dünn gemacht wurde, oder wenn eine Schicht von wachsender Stärke genommen wurde. Doch ist die Verzögerung dieser Umwandlung so gross, und die Geschwindigkeit der Umwandlung so klein, dass die Temperatur nur genau bestimmt werden kann, wenn man die Umwandlung einige Male in jedem Sinne stattfinden lässt. Das Objektglas wird dann z. B. bis auf 85° erhitzt, bei welcher Temperatur die Umwandlung stattfindet. Wenn nach Abkühlung das $TlNO_3$ wieder rhombisch geworden war, wurde das Objektglas bis auf 84° erhitzt. So wurde auf immer niedrigere und niedrigere Temperaturen erhitzt, bis man schliesslich zu einer Temperatur gelangte, bei der selbst nach mehrern Stunden keine Umwandlung beobachtet wurde. Auf diese Weise ergab sich, dass die Umwandlungstemperatur zwischen 79 und 80° lag.

Umwandlung der Mischkristalle von $TlNO_3$—KNO_3. Das geschmolzene Gemisch von $TlNO_3$ mit 0—33 Mol-% KNO_3 setzt reguläre Mischkristalle von $TlNO_3$ mit 0—20 Mol-% KNO_3 ab.

Das geschmolzene Gemisch von KNO_3 und 0—67 Mol-% $TlNO_3$ rhomboedrische Mischkristalle von KNO_3 mit 0—50 Mol-% $TlNO_3$.

Die festen Gemische von 20—50 Mol-% KNO_3 bilden bei 182° ein Konglomerat von regulären Mischkristallen mit 20 Mol-% KNO_3 und rhomboedrischen Mischkristallen mit 50 Mol-% KNO_3.

Die Grenzen der Entmischung erweitern sich bei fallender Temperatur; bei 133° sind die Mischgrenzen der regulären und rhomboedrischen Kristalle 20 und 69 Mol-% KNO_3.

Die Umwandlung der regulären Mischkristalle von 0—20 Mol-% KNO_3 in rhomboedrische Mischkristalle findet bei 144·5—133° statt.

Die Umwandlung der rhomboedrischen Mischkristalle mit 0—16 Mol-% $TlNO_3$ geschieht bei 129·5—108·5°.

Unterhalb 133—108·5° wurden Konglomerate mit zwei Arten von rhomboedrischen Mischkristallen gebildet.

Die Bestimmung dieser Umwandlung ist schon früher beschrieben worden[1]).

[1]) Diese Zeitschr. **30**, **446** (1899).

Die rhomboedrischen (siehe Fig. 1) Mischkristalle mit 0—25 Mol-% KNO_3 werden sich bei fallender Temperatur wieder in rhombische Mischkristalle umwandeln.

Die Umwandlungstemperaturen sind nach der optischen Methode beobachtet worden, wie es oben bei dem Umwandlungspunkt des $TlNO_3$ beschrieben worden ist.

Mol-% $TlNO_3$	Umwandlungstemperatur
100 Mol-% $TlNO_3$	Umwandlungstemperatur 79°
92·6 „ „	„ 82·5
80·6 „ „	„ 86
76·5 „ „	„ 86
69·3 „ „	„ 86
59·4 „ „	„ 86

Bei Gemischen mit geringem $TlNO_3$-Gehalt kann die Umwandlungstemperatur nicht mehr bestimmt werden.

Auch dilatometrisch ist die Umwandlung der Mischkristalle bestimmt worden.

Mol-% $TlNO_3$	Umwandlungstemperatur
100 Mol-% $TlNO_3$	Umwandlungstemperatur 72·8°
95·6 „ „	„ 75
85·4 „ „	„ 77·5
75·3 „ „	„ 78·4
64·5 „ „	„ 78

Da die Volumenausdehnung bei der Umwandlung sehr gering ist, konnte auch hier die Umwandlungstemperatur nicht weiter bestimmt werden.

Die Umwandlung der rhomboedrischen Mischkristalle mit 100—81 Mol-% $TlNO_3$ findet also zwischen 72·8—78° statt.

Unterhalb 108·5—78° haben wir ein Konglomerat von rhomboedrischen und rhombischen Mischkristallen. Und unterhalb 78° ein Konglomerat von zwei Arten von rhombischen Mischkristallen.

$TlNO_3-AgNO_3$.

In der Literatur habe ich keine Angabe gefunden über die Bildung von Mischkristallen von $TlNO_3$ und $AgNO_3$. Retgers[1]) erwähnt ein Doppelsalz ohne Mitteilung, auf welche Weise er dieses Doppelsalz erhalten hat, ob aus der wässerigen Lösung oder aus dem geschmolzenen Gemisch.

Ich unternahm die Untersuchung dieses Systems in der Erwartung, ein System zu finden, bei welchem Doppelsalz und Mischkristalle nebeneinander vorkommen und — weil die Umwandlungspunkte des $TlNO_3$

[1]) Diese Zeitschr. 5, 451 (1890).

und $AgNO_3$ in das Gebiet der Erstarrungskurve fallen — ein Beispiel zu erhalten von der Schmelzung eines binären Gemisches durch Abkühlung, sowie es von de Kock[1]) beobachtet worden ist. Das Resultat war indessen negativ, weil sich aus den geschmolzenen Gemischen beim Erstarren wohl ein Doppelsalz, aber keine Mischkristalle absetzen.

Bestimmung der Erstarrungskurve. Die Erstarrungstemperaturen wurden in derselben Weise bestimmt, wie es früher beschrieben worden ist[2]).

Sie sinken aber sehr schnell nach beiden Seiten. Zwischen diesen beiden fallenden Teilen der Erstarrungskurve liegt eine sehr kleine Doppelsalzkurve.

Mol-% $AgNO_3$	Anfang der Erstarrung
100	208·5°
94	196
90	188·5
87	183
86	181
78·5	161·5
70·5	140
68	133
62	116
54	91
53	85
52	81·6
50	82·8
48	81·2
47	85
41·5	100·6
40·5	105
37·5	112
30·7	129
22·5	149
14	173·5
0	200

Eine bessere Übersicht gibt die graphische Darstellung (Fig. 2).

Die Bestimmung der Durchschnittspunkte (bei $+81^0$) der Kurven des $AgNO_3$ und des $TlNO_3$ mit der Kurve des Doppelsalzes $AgNO_3$ $TlNO_3$ ist nicht leicht genau auszuführen, weil immer Überkaltung stattfindet. Der Anfang der Erstarrung einer Mischung von z. B. 47 Mol-% $AgNO_3$ tritt bei einer Temperatur von 85° ein. Bei dieser Temperatur scheiden sich Kristalle aus, welche schwerer sind als die Schmelze.

[1] Dissert. Amsterdam 1903.

[2]) Diese Zeitschr. **30,** 431 (1899).

Die Absonderung der Kristalle setzt sich bei fallender Temperatur bis weit unter 80° fort; dann tritt auf einmal eine grosse Menge des Doppelsalzes auf, und die Temperatur steigt bis auf 82·8°.

Diese plötzliche Abscheidung des Doppelsalzes findet nicht immer bei derselben Temperatur statt. Manchmal liegt diese Temperatur unter 70°. Dasselbe wird beobachtet bei Mischungen, welche mehr als 50 Mol-% $AgNO_3$ enthalten. Eine Mischung mit z. B. 53 Mol-% $AgNO_3$ scheidet bei 83·5° die ersten Kristalle aus; diese Kristalle sind leichter als die Schmelze. Manchmal setzen sich Kristalle noch unter 75° oder einer niedrigern Temperatur ab, bis wieder auf einmal eine grosse Menge Kristalle des Doppelsalzes sich ausscheidet, und die Temperatur bis 82·8° steigt. Diese Temperatur ist die Maximumtemperatur, welche beobachtet worden ist. Bei verschiedenen Beobachtungen mit derselben Mischung schwankt diese Temperatur in einem Bereich von 82—82·8°. Bei den vielen Bestimmungen der Erstarrungstemperatur der Mischungen mit 40—60 Mol-% $TlNO_3$ habe ich nur einmal beobachtet, dass die Temperatur nicht bis

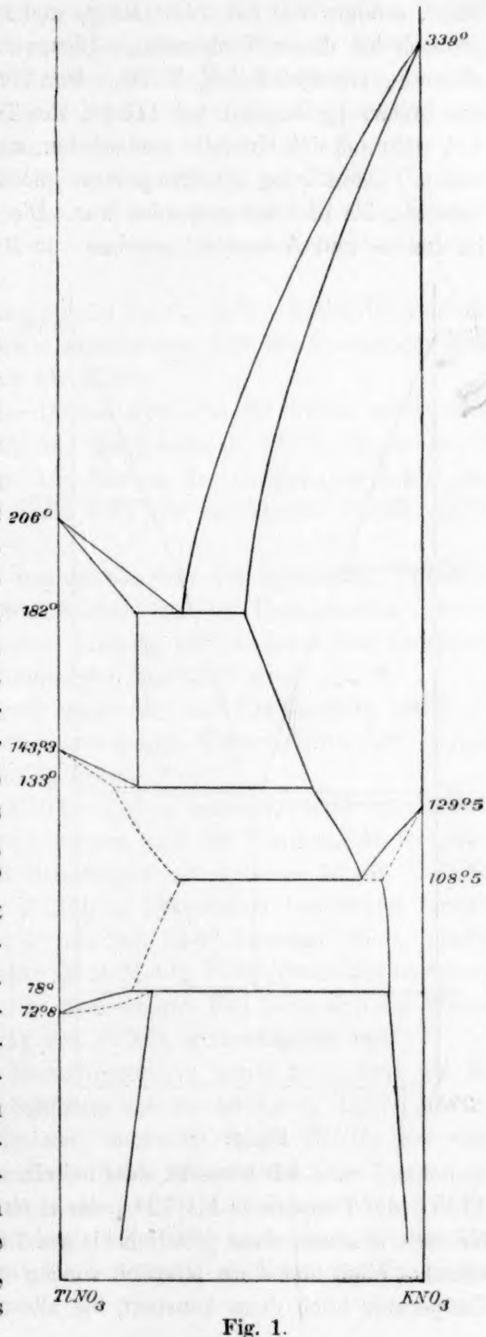


Fig. 1.

82·8°, sondern nur bis 74·6° stieg, und zwar erstarrte das ganze Salzgemisch bei dieser Temperatur. Dieses habe ich beobachtet an einer Mischung von 39·5 Mol-% $TlNO_3$. Der Versuch verlief folgendermassen: die Erstarrung begann bei 110·8°, die Temperatur sank stetig bis auf 73°, während sich Kristalle ausschieden, welche leichter als die Schmelze waren. Dann stieg die Temperatur plötzlich bis auf 74·6° und blieb konstant, bis alles fest geworden war. Die Ablesungen der Thermometer im Innen- und Aussenbad geschah von Minute zu Minute.

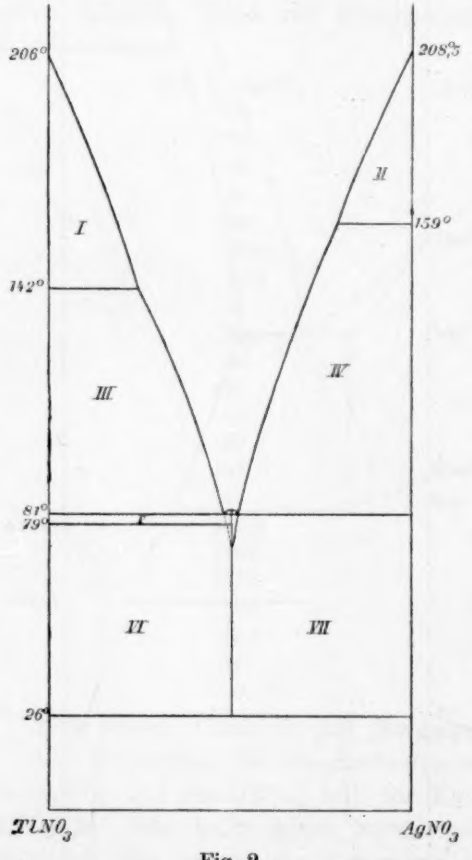


Fig. 2.

Dasselbe habe ich auch beobachtet bei einer Mischung mit hoher Erstarrungstemperatur z. B. bei der Mischung mit 22·4 Mol-% $AgNO_3$, welche bei 149° zu erstarren anfängt. Die Temperatur sank stetig bis 72°, stieg plötzlich bis 74°, blieb bei dieser Temperatur während einiger Zeit konstant. Diese Erscheinung kann wahrscheinlich auf folgende Weise erklärt werden: in diesem Fall scheidet sich kein Doppelsalz aus. Die Temperatur von 74·6° ist nun wahrscheinlich der eutektische Punkt, der Durchschnittspunkt der beiden Erstarrungskurven des $TlNO_3$ und des $AgNO_3$. Verlängert man nämlich diese beiden Kurven nach unten, so schneiden sie sich in einem Punkt, welcher bei ± 75° liegen muss.

Hiermit steht folgende Beobachtung im Einklang: Manchmal habe ich bemerkt, dass bei einer Mischung von z. B. 60 Mol-% $TlNO_3$ die Temperatur bis 72° (oder noch niedriger) sank, während sie Kristalle absetzte, dann plötzlich bis auf 74·6° stieg, dort einige Minuten konstant blieb und dann plötzlich wieder auf ± 82° emporschnellte. Die Temperatur blieb dann konstant, bis alles erstarrt war.

In diesem Falle bleibt also wahrscheinlich die Bildung des Doppelsalzes nur für kurze Zeit aus; ein eutektisches Gemisch scheidet sich aus, und während einiger Minuten bleibt die Temperatur konstant. Dann tritt die Abscheidung des Doppelsalzes ein, und die Temperatur steigt bis zum Erstarrungspunkt desselben.

Die Mischung mit 50 Mol-% $AgNO_3$ erstarrt bei 82·8°. Die Temperatur bleibt konstant, bis die ganze Mischung erstarrt ist. Die Kristalle, welche sich absetzen, sind von den zwei ersten Arten der Kristalle verschieden.

Auch bei dieser Mischung mit 50 Mol-% $AgNO_3$ findet Überkaltung statt. Sobald sich aber Kristalle ausscheiden, fällt die Temperatur nicht mehr, sondern steigt sogleich bis 82·8°.

Der Erstarrungspunkt des Doppelsalzes und die beiden eutektischen Punkte Doppelsalz + $AgNO_3$ und Doppelsalz + $TlNO_3$ liegen also in einer fast horizontalen Linie. Die Bildung des Doppelsalzes kann gänzlich ausbleiben. In diesem Falle wird der eutektische Punkt $AgNO_3$ + $TlNO_3$ erreicht.

Manchmal wurde auch beobachtet, dass der eutektische Punkt erreicht ward, dass aber die Ausscheidung des Konglomerats ($AgNO_3$ + $TlNO_3$) nur einige Minuten anhielt, und nachher das Doppelzalz sich absetzt, während die Temperatur bis 82·8° stieg.

Weil bei $TlNO_3$ ein wenig unter 80° eine Umwandlung stattfindet, wäre es möglich, dass die oben erwähnten Wärmeeffekte ihre Ursache in der Umwandlung des $TlNO_3$ haben.

Wie bei dem System KNO_3-TlNO_3 schon erwähnt wurde, wird die Umwandlung leicht stark verzögert, und der Wärmeeffekt ist gering. Ausserdem ist nicht nur bei Mischungen mit mehr als 50 Mol-% $TlNO_3$ (also nach der Erstarrung $TlNO_3$ + Doppelsalz) beobachtet worden, dass die Temperatur bei 74·6° und bei 82·8° konstant blieb, sondern auch bei Mischungen mit mehr als 50 Mol-% $TlNO_3$ (nach der Erstarrung also $AgNO_3$ + Doppelsalz). In dem letztern Fall kann also der Wärmeeffekt nicht der Umwandlung des $TlNO_3$ zuzuschreiben sein.

Aus dem Verlauf der Erstarrungskurve ergibt sich, dass die Kristalle, welche sich aus der Schmelze von 0—48 Mol-% $AgNO_3$ und von 52—100 Mol-% $AgNO_3$ absetzen, entweder reines $TlNO_3$ und reines $AgNO_3$, oder Mischkristalle dieser Salze sein müssen.

Dass bei Mischungen mit hohem $AgNO_3$-Gehalt und hohem $TlNO_3$-Gehalt das Ende der Erstarrung bei ± 80° beobachtet werden kann, deutet schon auf eine geringe Mischung, wenn überhaupt Mischung in der festen Phase stattfindet.

Aus der Analyse der Kristalle, welche sich aus der Schmelze absetzen, kann nicht mit Gewissheit festgestellt werden, ob vielleicht eine geringe Mischung stattfindet, weil es nicht möglich ist, die Kristalle absolut frei von Mutterlauge zu erhalten.

Ein genaues Kriterium für die Bildung von Mischkristallen ist die Veränderung der Umwandlungstemperatur.

An der $AgNO_3$-Seite werden die rhomboedrischen Kristalle (also reines $AgNO_3$ oder Mischkristalle), welche sich aus der Schmelze absetzen, bei fallender Temperatur, sich in rhombische Kristalle umwandeln, welche Umwandlung sich wiederum durch eine Verzögerung beim regelmässigen Fall der Temperatur zu erkennen gibt. Wenn sich aus der Schmelze reines $AgNO_3$ absetzt, so würde die Umwandlung bei 159° stattfinden, wenn sich Mischkristalle absetzen bei einer höhern oder niedrigern Temperatur als 159°.

Dasselbe gilt für die Kristalle, welche sich an der $TlNO_3$-Seite absetzen.

Bei der Bestimmung der Erstarrungskurve wurde stets eine Verzögerung in der Gegend von 159° bei Mischungen an der $AgNO_3$-Seite beobachtet, welche bei einer Temperatur über 160° erstarrten, also bei Mischungen mit 100 bis ± 80 Mol-% $AgNO_3$.

An der $TlNO_3$-Seite trat das Gleiche bei 142° ein (regulär-rhomboedrisch).

Aus dieser Tatsache folgt also, dass weder an der $AgNO_3$-Seite, noch an der $TlNO_3$-Seite sich Mischkristalle abscheiden.

Die erstarrten Mischungen von verschiedenen Konzentrationen sind also Konglomerate des Doppelsalzes mit $AgNO_3$ (rhombisch) oder Doppelsalz mit $TlNO_3$ (rhomboedrisch). Das letztere Konglomerat wandelt sich bei 79° nach folgender Gleichung um:

Doppelsalz + rhomboedrisch $TlNO_3$ → Doppelsalz + rhombisch $TlNO_3$.

Diese Umwandlung des $TlNO_3$ ist oben beim System $KNO_3—TlNO_3$ beschrieben worden. Bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung findet noch eine weitere Umwandlung statt, welche schon mit unbewaffnetem Auge beobachtet werden kann, weil sich bei fallender Temperatur über die erstarrten Mischungen ein weisser Schleier zieht.

Diese Umwandlung findet aber zu langsam statt, um auf optischem oder thermischem Wege eine Bestimmung der Umwandlungstemperatur zu erlauben; es wurde deshalb die dilatometrische Methode angewendet. Um zu zeigen, dass die Umwandlung bei diesen Konglomeraten eine Umwandlung ist, die das Doppelsalz und nicht das $AgNO_3$ oder $TlNO_3$ erfährt, wurden folgende dilatometrischen Versuche angestellt:

Temperatur	I. Ölhöhe in dem Dilatometer, das mit reinem $TlNO_3$ beschickt war	II. Ölhöhe in dem Dilatometer, das mit reinem $AgNO_3$ beschickt war	III. Ölhöhe in dem Dilatometer, das eine Mischung mit 51 Mol-% $AgNO_3$ enthielt
36·6	24·1	22·5	57·8
33·7	31·9	28·3	52·3
31	35·9	31·4	49·5
28·6	40·8	35	46·1

Diese drei Dilatometer wurden nun bis 10° abgekühlt und ungefähr 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, dann wieder bis auf 31° erhitzt und beobachtet, ob eine Veränderung stattgefunden hatte oder nicht. Gefunden wurde:

Temperatur	I.	II.	III.
31°	35·9	31·4	34·4

$TlNO_3$ und $AgNO_3$ sind also unverändert geblieben, während das Volumen der Mischung mit 51 Mol-% $AgNO_3$ sehr viel kleiner geworden ist. An verschiedenen Mischungen wurde nun die Umwandlungstemperatur bestimmt.

Temp.	Zeit in Stunden	Zunahme der Dilatometerhöhe bei vier Gemischen mit 40% $AgNO_3$	50% $AgNO_3$	60% $AgNO_3$	70% $AgNO_3$
34·4°	4	+ 6·4	+ 6·9	+ 7·2	+ 7·2
30·9	4	+ 1·4	+ 1·9	+ 1·3	+ 1·5
27	6	+ 0·5	+ 0 8	+ 0·4	+ 0·5
26	6	— 0·35	— 0·4	— 0·2	— 0·3
24	3	— 1·4	— 1·4	— 1·2	— 1·5
19	1	— 1·4	— 2	— 1·8	— 1·6

Für die Mischungen mit 20 Mol-% und mit 80 Mol-% $AgNO_3$ wurde ein Umwandlungspunkt zwischen 24 und 29° gefunden. Da es das Doppelsalz ist, das die Umwandlung erfährt, so lässt sich die Umwandlungstemperatur um so schwieriger beobachten, je weniger Doppelsalz das Konglomerat enthält. Es ist also wahrscheinlich, dass alle Mischungen sich bei derselben Temperatur umwandeln. Durch Löslichkeitsversuche würde zu entscheiden sein, welche Umwandlung stattfindet. Zwei Möglichkeiten liegen vor:

Entweder Doppelsalz $\alpha \rightarrow$ Doppelsalz β

oder Doppelsalz $\rightarrow AgNO_3 + TlNO_3$.

In den verschiedenen Gebieten, welche in der Figur angedeutet sind, haben wir die folgende Phasenkomplexe:

I. $TlNO_3$ α + Schmelze

II. $AgNO_3$ α + Schmelze

III. $TlNO_3$ β + Schmelze

IV. $AgNO_3$ β + Schmelze
V. $TlNO_3$ β + Doppelsalz
VI. $TlNO_3$ γ + Doppelsalz
VII. $AgNO_3$ β + Doppelsalz

Das Gebiet unter 26° den Komplex $TlNO_3$ γ + $AgNO_3$ β oder in zwei Teile geteilt:

$TlNO_3$ γ + neue Doppelsalzmodifikation
$AgNO_3$ β + neue Doppelsalzmodifikation.

$TlNO_3$—$NaNO_3$.

Obschon durch einige Vorversuche festgestellt worden war, dass bei diesem System weder Mischkristalle, noch ein Doppelsalz gebildet wird und also im voraus zu erwarten war, dass die Erstarrungskurve aus zwei Kurven bestehen würde, welche sich in einem eutektischen Punkt schneiden, während die Umwandlungen der Konglomerate verschiedener Konzentration ($TlNO_3$ + $NaNO_3$) bei fallender Temperatur jedesmal bei derselben Temperatur stattzufinden hätte, so habe ich doch die Temperaturen der Erstarrung und der Umwandlung bestimmt, weil, soweit mir bekannt, ein Beispiel dieses einfachen Falles experimentell nicht ausgearbeitet worden ist.

Mol-% $TlNO_3$	Erstarrungstemperatur
100	206·1
98·1	203·5
96	198·4
84·7	176·4
76·5	163·2
71·7	174
58·9	204·1
46·5	228·2
37·4	242·5
25·1	263·7
15·5	277·4
0	308

Aus dem Verlauf der Erstarrungskurve ergibt sich also, dass die Kristalle, welche sich aus der Schmelze absetzen, entweder reines $TlNO_3$ und reines $NaNO_3$, oder Mischkristalle dieser Salze sein müssen.

Auch hier kann man im voraus erwarten, dass Mischung in der festen Phase ausgeschlossen ist oder wenigstens gering sein würde, da z. B. bei der Mischung mit 95·9 Mol-% $TlNO_3$ das Ende der Erstarrung bei 163° noch beobachtet werden kann.

Da es nicht möglich ist, die Kristalle absolut frei von Mutterlauge

zu erhalten, kann nur für die Mischkristalle, welche sich an der $TlNO_3$-Seite absetzen, mit Gewissheit bewiesen werden, dass sich gar keine Mischkristalle bilden.

Wie schon oben bei dem System $TlNO_3$—$AgNO_3$ erwähnt worden ist, folgt aus der Veränderung des Umwandlungspunktes des $TlNO_3$ die Bildung der Mischkristalle.

Ich habe den Umwandlungspunkt der verschiedenen Mischungen mit 100% — 0% $TlNO_3$ thermometrisch bestimmt und gefunden, dass der Umwandlungspunkt $TlNO_3$ regulär → $TlNO_3$ rhomboedrisch durch Mischung mit $NaNO_3$ nicht verändert wird.

Da $NaNO_3$ nicht polymorph ist, kann nicht mit Gewissheit festgestellt werden, ob vielleicht eine sehr geringe Mischung in der festen Phase stattfindet.

Auch der zweite Umwandlungspunkt des $TlNO_3$, der optisch beobachtet worden ist, verändert sich nicht durch Mischung mit $NaNO_3$.

In den verschiedenen Gebieten, welche in der Fig. 3 angedeutet sind, haben wir die folgenden Phasenkomplexe:

I. $TlNO_3\,\alpha$ + Schmelze.
II. $NaNO_3$ + Schmelze.
III. $TlNO_3\,\alpha$ + $NaNO_3$.
IV. $TlNO_3\,\beta$ + $NaNO_3$.
V. $TlNO_3\,\gamma$ + $NaNO_3$.

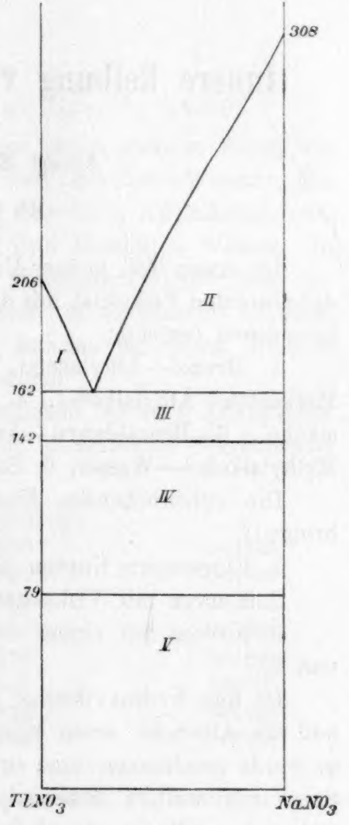


Fig. 3.

Zusammenfassung.

Diese Abhandlung gibt eine vollständige Übersicht der Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen sämtlicher Gemische von $TlNO_3$ mit KNO_3, $TlNO_3$ mit $AgNO_3$ und $TlNO_3$ und $NaNO_3$.

Breda, Februar 1905.

Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen[1].

Von

Albert Ernest Dunstan, B. Sc.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Im ersten Teil meiner Untersuchung[2]) habe ich über die Änderung der absoluten Viskosität mit der Konzentration bei den folgenden Flüssigkeitspaaren berichtet:

1. Benzol—Äthylacetat, 2. Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff, 3. Merkaptan—Äthylalkohol, 4. Aceton—Äthylalkohol, 5. Benzol—Äthylalkohol, 6. Benzaldehyd—Äthylalkohol, 7. Äthylalkohol—Wasser, 8. Methylalkohol—Wasser, 9. Essigsäure—Wasser.

Die entsprechenden Kurven liessen sich in drei Klassen unterbringen:

1. Eingesenkte Kurven, die der normalen ähneln (Nr. 1, 2, 3 und 4).
2. Kurven mit Viskositätsminimen (Nr. 5 und 6), und
3. Kurven mit einem oder mehrern Viskositätsmaximen (Nr. 7, 8 und 9).

Da nun hydroxylhaltige associierte Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser und die Alkohole, einen relativ hohen Wert der Viskosität aufweisen, so wurde geschlossen, dass ein Maximum auf der Viskositäts-Konzentrationskurve weitere Association zwischen den Komponenten bedeute, während ein Minimum auf das Gegenteil hinweise, nämlich, dass Dissociation stattgefunden habe. Meine weitern Versuche haben diesen in der frühern Arbeit gezogenen Schluss bestätigt.

Der Apparat war in verschiedener Weise modifiziert. Ein grosser, mit Fenstern versehener rechtwinkliger kupferner Trog diente als Bad. Die Reibungsröhren waren in zwei Exemplaren vorhanden, eine für Mischungen hoher, die andere für solche niedriger Viskosität. Sie waren bedeutend grösser, und fassten 20 ccm Flüssigkeit. Auch wurden zur Bestimmung des spezifischen Gewichts grössere Sprengelsche Röhren angewandt, deren Kapazität 10 ccm war. Demnach lässt sich ein höherer Grad der

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Geo. W. Heimrod.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1904, 817; diese Zeitschr. **49**, 590 (1904).

Genauigkeit erwarten. Die Flüssigkeiten wurden von Kahlbaum bezogen und einer gründlichen Reinigung und Fraktionierung unterzogen; auch wurden die Komponenten der verschiedenen Gemische bis auf Milligramme genau ausgewogen.

Experimentelles.

1. Allylalkohol und Wasser (spez. Gew. $^{25}/_{0}$ 0·8500).

Die Kurve dieses Flüssigkeitspaares hat genau dieselbe Form, wie die von Äthylalkohol—Wasser oder von Methylalkohol—Wasser. Ein ausgesprochenes Maximum findet sich bei 51—52 % Allylalkohol, entsprechend einem Molekül Allylalkohol auf drei Molekülen Wasser. In diesem Punkte beträgt die Viskosität der Mischung 0·01895, also ungefähr doppelt soviel wie von reinem Wasser. Beachtenswert ist, dass in den zwei eben erwähnten Fällen auch Maxima bei einem Molekül Alkohol auf drei Molekülen Wasser sich zeigen.

Auch sind deutliche Zeichen der Unstetigkeit bei 40 % Allylalkohol vorhanden, bei welcher Konzentration die molekularen Verhältnisse 1 Allylalkohol zu 5 Wasser sind.

% Allylalkohol	η	% Allylalkohol	η
0·00	0·00891	46·88	0·01895
100·00	0·01232	47·31	0·01887
14·06	0·01349	47·82	0·01891
25·98	0·01682	48·56	0·01892
33·70	0·01789	56·63	0·01891
35·53	0·01834	65·00	0·01796
36·53	0·01846	69·56	0·01750
45·21	0·01888	83·20	0·01537

2. Propylalkohol und Wasser (spez. Gew. $^{25}/_{4}$ 0·8009).

Ganz analog den bisherigen Fällen alkoholischer Lösungen in Wasser, zeigte sich auch hier beim Vermischen der Komponenten eine sehr starke Erhöhung der Viskosität. Ein deutlich erkennbares Maximum findet sich bei 61—62 % Propylalkohol, entsprechend einem Mol Propylalkohol auf zwei Mole Wasser. Hier ist die Viskosität der Mischung 0·02725, ein Wert, der nicht so weit von dem des reinen Alkohols entfernt ist, wie dies bei den Kurven für Methyl- und Äthylalkohol der Fall ist. So stellen sich die Viskositäten der Alkohole und ihrer Maximalgemische wie folgt:

Methylalkohol	0·005564	Mischung	0·01600
Äthylalkohol	0·01113	„	0·02368
Propylalkohol	0·01962	„	0·02725

% Propylalkohol	η	% Propylalkohol	η
0·0	0·00891	43·40	0·02616
8·55	0·01289	52·90	0·02686
9·29	0·01313	53·58	0·02707
22·61	0·01982	64·94	0·02703
24·91	0·02047	69·40	0·02620
25·59	0·02110	69·87	0·02605
28·31	0·02188	79·43	0·02450
35·15	0·02456	83·89	0·02364
36·42	0·02438	86·60	0·02311
100	0·01962		

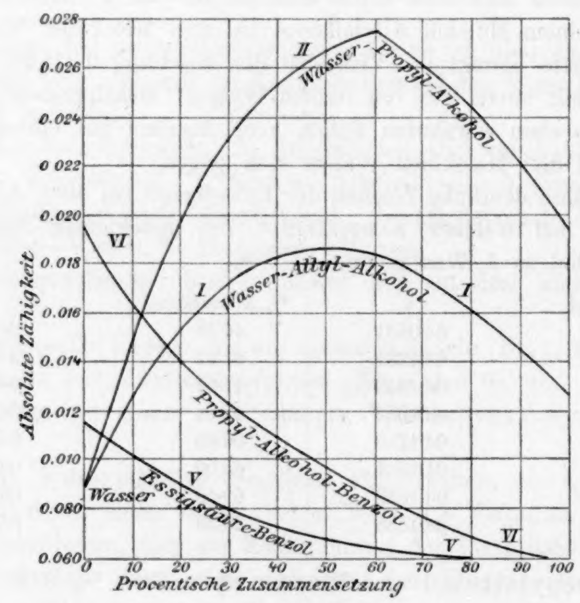


Fig. 1.

3. Glykol und Wasser (spez. Gew. $^{25}/_{0}$ 1·1110).

Allen Erwartungen zuwider, ergab dieses Gemisch keine Kurve, welche mit denen anderer hydroxylhaltiger Körper in wässeriger Lösung übereinstimmte. Einige orientierende Versuche mit Glycerin gaben auch negative Resultate, weshalb sie nicht weiter verfolgt wurden, denn Graham hatte beim Glycerin in seiner klassischen Arbeit über Viskosität ganz ähnliche Resultate erhalten (siehe: Historische Zusammenfassung im ersten Teil). Ja, statt auf weitere Association, scheint alles hier auf das gerade Gegenteil zu deuten. Es ist daher sehr wohl möglich, dass hier, wo wir es mit einem infolge der Dihydroxylgruppe

sehr stark associierten Körper zu tun haben (was sich in dem sehr hohen Viskositätskoeffizienten ausdrückt), ein Zerfall durch das Wasser in einfachere Komplexe stattfindet. Es wäre daher interessant zu sehen, welches Molekulargewicht bei verschiedenen Konzentrationen sich aus der Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Lösungen berechnen würde.

% Glykol	η
0·00	0·00891
14·11	0·01258
33·11	0·01621
45·13	0·02860
49·55	0·03199
60·84	0·04488
69·52	0·06227
75·64	0·09202
100·00	0·1733

Die grösste Abweichung von der Normalen ist bei 64 % Glykol, entsprechend ein Mol Glykol auf zwei Mole Wasser.

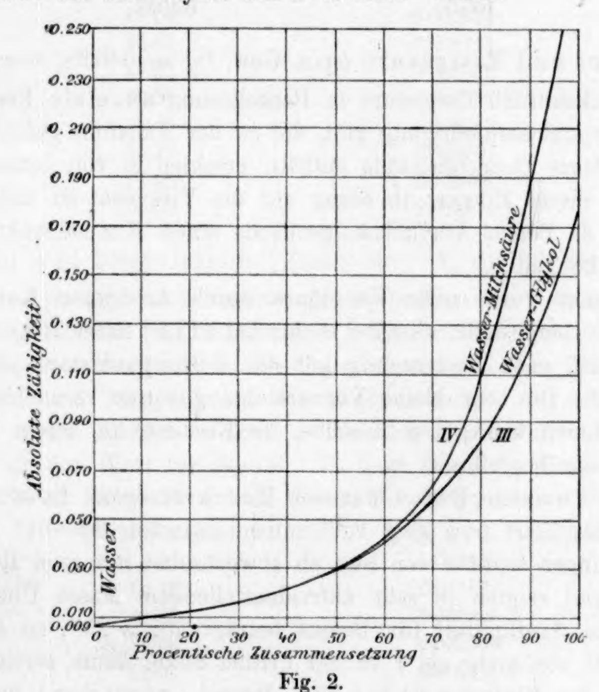


Fig. 2.

4. Milchsäure und Wasser (spez. Gew. $^{25}/_4$ 1·2060).

Diese Oxysäure verhält sich abweichend von der Essigsäure. So ist kein Maximalpunkt vorhanden, wogegen bei der Essigsäure dieser

besonders ausgesprochen ist. Die Kurve ist im Gegenteil sehr eingebogen, mit einer Maximalabweichung bei ungefähr 70% Milchsäure, entsprechend einem Mol Milchsäure auf zwei Mole Wasser. Auch scheint wiederum dieser äusserst zähflüssige dihydroxylierte Körper bei Gegenwart von Wasser in einfachere Komplexe überzugehen, wie wir schon beim Glykol und Glycerin beobachteten.

% Milchsäure	η
0	0·00891
12·76	0·01186
21·71	0·01455
30·85	0·01849
33·69	0·01782
34·76	0·02026
43·98	0·02733
53·30	0·03591
60·24	0·03621
75·75	0·07995
100·00	0·4033

5. Benzol und Essigsäure (spez. Gew. $^{25}/_{4}$ = 0·8738, resp. 1·047).

Da bekanntlich Essigsäure in Benzollösung anomale Resultate in der Gefrierpunktserniedrigung gibt, die zu der Annahme geführt haben, dass die Säure Doppelmoleküle enthält, erschien es von Interesse, das Verhalten dieses Körpers in bezug auf die Viskosität zu untersuchen, besonders da Benzol-Äthylalkoholgemische einen Minimalpunkt ergeben hatten (siehe Teil I).

Zunächst wurde reine Essigsäure durch Ausfrieren Kahlbaumscher Säure hergestellt; dieselbe kochte bei 117·8° unter 752 mm Druck und enthielt nach Bestimmung mit der Gefrierpunktsmethode 99·9% CH_3COOH. Die sehr kleine Verunreinigung wurde vernachlässigt, da man annehmen kann, dass dieselbe die Resultate in keiner nennenswerten Weise beeinflusst.

Das verwendete Benzol war von Merck bezogen. Es wurde über Natrium destilliert und ging vollkommen zwischen 80—81° über. — Die Ablesungen wurden von nun ab abwechselnd mit zwei Rennuhren gemacht und zeigten in sehr zufriedenstellendem Masse Übereinstimmung. Die Ausflusszeit für Benzol beträgt nur 3′ 25″, so dass eine Genauigkeit von mehr als 1 in der dritten Stelle kaum erreichbar ist. Ein deutliches Minimum ist bei 89% Benzol, entsprechend fünf Molen Benzol auf ein Mol Essigsäure. Dieses Minimum liegt 2% unter dem Wert für Essigsäure und scheint auf eine gewisse Dissociation hinzuweisen. Nun ist durch die Gefrierpunktsmethode eine deutliche Tendenz

zur Bildung von komplexen Molekülen nachgewiesen, denn man hat gefunden[1]):

g Essigsäure in 100 g Benzol	Molekulargewicht
0·465	110
1·195	115
2·321	117
4·470	122
8·159	129

Indes ist nicht bekannt, wie gross die molekulare Komplexität der reinen Essigsäure im flüssigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur ist. Es ist aber sehr gut möglich, dass sie komplexer als z. B. bimolekular ist, so dass, obgleich sie in verdünnter Benzollösung ungefähr bimolekular ist, dies doch nur durch den Zerfall starker komplexer Moleküle bedingt wird.

°/₀ Benzol	η
0·00	0·01194
16·74	0·008932
34·93	0·009341
48·29	0·006658
79·26	0·005969
81·42	0·005962
89·73	0·005907
97·25	0·005941
100·00	0·005978

6. Benzol und Propylalkohol (spez. Gew. $^{25}/_4$ 0·8738, resp. 0·8009).

Obiges Resultat mit Benzol und Essigsäure im Verein mit dem früher untersuchten Fall Benzol und Äthylalkohol liess es interessant erscheinen, noch weitere Benzollösungen zu untersuchen. Obgleich nun mit Benzol und Propylalkohol das Minimum nicht so scharf ausgesprochen ist, so existiert es doch zweifelsohne, und zwar ist es ca. 1 °/₀ geringer als der Wert für Benzol. Es liegt bei 95 °/₀ Benzol, also bei ungefähr zwölf Molen Benzol zu einem Mol Propylalkohol.

°/₀ Propylalkohol	η
0·0	0·01962
33·10	0·01167
40·22	0·007028
89·99	0·005989
95·07	0·005917
100·00	0·005978

Die in der frühern Veröffentlichung gezogenen Schlüsse werden demnach durch die neuern Resultate in jeder Weise bestätigt.

[1]) Walker, Introduction to Physical Chemistry, S. 204.

Hydroxylierte Körper geben anomale Resultate, aber, bei Flüssigkeiten, welche mehrere Hydroxylgruppen enthalten, zeigt sich diese Anomalie nicht; wahrscheinlich wegen grösserer Association bei diesen Substanzen. Unstetigkeiten in den Kurven finden sich bei oder in der Nähe von Punkten definierter molekularer Zusammensetzung; und dies ist so häufig der Fall, dass man nicht umhin kann, das Vorhandensein molekularer Aggregate in der Lösung, wie z. B. $C_2H_5OH + 3H_2O$ anzunehmen. Anderseits ergeben sich Abnormitäten, wenn hydroxylhaltige Körper in Benzol gelöst werden, aber dann von entgegengesetzter Art, nämlich von Minimalpunkten, woraus sich schliessen lässt, dass die molekularen Komplexe in diesem Lösungsmittel zerstört werden, obgleich bei den organischen Säuren der gelöste Körper nicht bis zum monomolekularen Zustand herabgeht.

Augenblicklich kennen wir noch keine molekulare Viskositätskonstante, vielleicht wegen der grossen Veränderlichkeit der Viskosität mit der Temperatur — folglich ist es nicht möglich, den molekularen Zustand einer Lösung durch Bestimmung des Reibungskoeffizienten zu ermitteln; aber vom qualitativen Standpunkt aus ist es klar, dass associierte Körper zähflüssiger sind, als monomolekulare. Dass ein markanter Unterschied zwischen diesen zwei Klassen von Körpern vorhanden ist, lässt sich aus der folgenden Tabelle ersehen, die den Quotienten aus der innern Reibung und dem molekularen Volumen für einige Körper wiedergibt:

Substanz	$\frac{\text{Viskosität}}{\text{Molekularvolumen}} \cdot 10^6$
Benzol	65
Äthylacetat	43
Schwefelkohlenstoff	60
Äthyljodid	69
Äthylbromid	51
Toluol	53
Chloroform	67
Aceton	43
Wasser	493
Methylalkohol	138
Äthylalkohol	189
Propylalkohol	262
Allylalkohol	180
Glykol	2750
Benzaldehyd	143
Essigsäure	195
Milchsäure	5410

Chemisches Laboratorium, Owens School,
Islington, Dezember 1904.

Über die Verwendung des Wehneltunterbrechers zur Messung von Dielektrizitätskonstanten nach der Nernstschen Methode.

Von

F. Krüger.

Herr Starke[1]) hat gelegentlich der Beschreibung seines Wehneltunterbrechers für sehr schwache Ströme auch auf die Verwendbarkeit desselben zur Messung von Dielektrizitätskonstanten nach der Nernstschen Methode hingewiesen. Versucht man nun, den Unterbrecher unter Benutzung eines gewöhnlichen Induktoriums als Transformator hierzu zu gebrauchen, so stösst man in der Regel auf Schwierigkeiten, indem entweder der Unterbrecher nicht gut funktioniert, oder das Minimum nicht die nötige Schärfe hat. Der erstere Übelstand ist offenbar dadurch bedingt, dass die Selbstinduktion der primären Wicklung für die Spannung von 10—12 Volt, für die der Starkesche Unterbrecher gebaut ist, nicht passend, und zwar meistens zu klein ist, der zweite beruht darauf, dass die sekundäre Wicklung nicht die erforderliche Spannung liefert. In dieser Richtung angestellte Versuche erwiesen nun als besonders günstig eine Selbstinduktion von ca. 0·025 Henry in der primären, aus acht Lagen 0·5 mm dicken Drahtes auf einem 9·5 cm langen Eisendrahtbündel bestehenden Wicklung (Widerstand 3·8 Ω). Auf letztere ist von 0·1 mm dickem, gut übersponnenem Draht die sekundäre Spule gewickelt (Durchmesser 4·5 cm, Widerstand 780 Ω). In solcher Weise gebaute Transformatoren[2]) ergeben ebenso wie der Nernstsche Saitenunterbrecher ein äusserst scharfes Minimum, haben

[1]) Verhandl. d. d. physik. Ges. 1901, 125.

[2]) Zu beziehen von Herrn Universitätsmechanikus Dr. Apel (Göttingen) für 35 M., incl. des dreiteiligen Flüssigkeitswiderstandes zum Nernstschen Apparat für 45 M.

diesem gegenüber aber den Vorteil eines ganz geräuschlosen und durchaus sichern Ganges bei sehr hohem Tone. Dieser kann ausserdem durch verschieden tiefes Eintauchen der feinen Platinspitze des Unterbrechers erheblich variiert werden. Die Betriebsspannung darf nicht unter 10 Volt betragen, der Widerstand im Unterbrecher ist möglichst klein zu machen. Damit eine störende elektrostatische Beeinflussung des Telephons durch die hohe Spannung der sekundären Spule vermieden wird, empfiehlt es sich, den einen Pol derselben zur Erde abzuleiten.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bemerkung zur Mitteilung von Jean Billitzer: Theorie der Kolloide. II[1]).

Von

Karl Landsteiner.

In dieser Mitteilung finden sich die nachfolgenden Sätze (S. 156): ... „ganz ähnlich verhalten sich endlich Bakterien bei der Serumagglutination, wie es in letzter Zeit schon mehrfach hervorgehoben wurde. In der Tat ist es nur zu erwarten, dass sämtliche Eiweissstoffe als durchwegs amphotere Elektrolyte ein analoges Verhalten aufweisen, und die Mannigfaltigkeit ihres Gehabens wird sich genau, wie in den bisher angeführten Fällen auf ihre Eigentümlichkeit gründen, durch die geringsten Zusätze eine Änderung ihrer Ladung zu erfahren. An und für sich gleichgeladene Kolloide werden sich gegenseitig ausfällen, wenn sich die Ladung des einen von ihnen beim Zusammenbringen mit dem zweiten umkehrt, gerade dies wird aber bei so schwachen amphoteren Elektrolyten häufig eintreten können und . . ."

Diesen Sätzen fügte in dem ersten Abdruck seiner Mitteilung[2]) Billitzer die folgende für die Frage der Urheberschaft nicht unwesentliche Fussnote bei: „In dieser Weise versuchten Landsteiner und v. Jagič[3]) die gegenseitige Einwirkung der Immunkörper und die Spezifizität der Immunsera zu erklären."

In dem sonst fast unveränderten Wiederabdruck des Aufsatzes in dieser Zeitschrift ist dieses wahrheitsgemässe Zitat weggeblieben.

Der Inhalt des erwähnten Passus ist für die von mir (in Gemeinschaft mit v. Jagič) vorgeschlagene[4]) und mehrfach angenommene Ana-

---

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 129 (1905).

[2]) Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien: Mathem.-naturw. Klasse **113**, Abt. IIa. 1904.

[3]) Münchener mediz. Wochenschrift 1904.

[4]) Münchener mediz. Wochenschr. 1903, Nr. 18; 1904, Nr. 27.

logisierung der Immunkörperverbindungen mit den Adsorptionsverbindungen der anorganischen Kolloide von Wichtigkeit und vermag möglicherweise einige Schwierigkeiten zu beseitigen, die dieser Auffassung entgegenzustehen schienen[1]).

Dies, sowie der Umstand, dass dieselbe Erörterung in veränderter Form in der Arbeit von Billitzer ein zweites Mal wiederkehrt (S. 161), auch hier mit Weglassung des im ersten Abdruck noch vorhandenen Hinweises auf meine Arbeit, nötigt mich zu dieser Feststellung.

[1]) Vgl. z. B. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, Nr. 35.

Wien, April 1905.

Referate.

151. Thermometrische Analyse fester Phasen von E. S. Shepherd (Journ. Phys. Chem. **8**, 92—115. 1904). Die vorliegende Abhandlung bildet eine Anwendung der von Bancroft (Journ. Phys. Chem. **6**, 178. 1902; diese Zeitschr. **42**, 509; Proc. Americ. Ch. Soc. 1902, 440) angegebenen Methode auf Versuche von Heycock und Neville (Journ. Chem. Soc. **59**, 936. 1891) mit Gemischen von Gold, Kadmium und Zink. Mit Hinzuziehung einer spätern Mitteilung derselben Autoren (Journ. Chem. Soc. **65**, 65. 1894; diese Zeitschr. **14**, 553. 1894) wird dargelegt, dass sich nicht nur die Verbindung $AuCd$, sondern auch $AuCd_3$ bildet. Am Schluss erwähnt der Verf., dass die benutzte Methode im besondern zur Untersuchung der Legierungen flüchtiger Metalle und der Amalgame von Metallen mit hohem Schmelzpunkt geeignet sei, in welchen Fällen die Gefrierpunktskurve nicht bestimmt werden kann. *W. Böttger.*

---

152. Die Dielektrizitätskonstanten einiger anorganischer Lösungsmittel von Hermann Schlundt (Journ. of Phys. Chem. **8**, 122—130. 1904). Der Verf. hat in Fortsetzung seiner frühern Versuche die Konstanten der folgenden Stoffe nach der Drudeschen Methode bestimmt:

Formel	Di E. K.	Temp.	Spez. L. V.
PCl_3	3·72	18	—
PBr_3	3·88	20	$< 1\times10^{-6}$
PJ_3	4·12	65	—
„ fest	3·66	20	—
$AsCl_3$	12·6	17	$3{\cdot}8\times10^{-6}$
„ fest	3·6	—50	—
$AsBr_3$	8·83	35	$<2\times10^{-6}$
„ fest	3·33	20	—
AsJ_3	7·0	150	$3{\cdot}1\times10^{-6}$
„ fest	5·38	18	—
$SbBr_3$	20·9	100	5×10^{-5}
„ fest	5·05	20	—
SbJ_3	13·9	175	$1{\cdot}1\times10^{-4}$
„ fest	9·1	20	—
P_4	3·85	45	—
„ flüssig	3·85	20	—
„ fest	4·1	20	—
$SiCl_4$	2·40	16	—
N_2O_4	2·56	15	—
„ fest	2·6	—40	—

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Stoffe im festen Zustande eine niedrigere Di E. K. haben als im flüssigen. Und zwar ist dies anscheinend auf die mit der

Erstarrung erfolgende Änderung der molekularen Anordnung zurückzuführen. Amorphe Substanzen zeigen beim Verflüssigen keine merkbare Änderung der Di E. K. — Das Verhalten der obigen Stoffe als Dissociationsmittel entspricht im allgemeinen der Nernst-Thomsonschen Regel. Bei diesen Messungen hat der Verf. beobachtet, dass Röhren aus Uranglas und solche, welche fluoreszierende Lösungen enthalten, besonders hohe Empfindlichkeit für elektrische Oszillationen besitzen. *W. Böttger.*

---

153. **Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts von verflüssigtem Stickstoffoxydul** von L. Grunmach (Sitzungsber. Berl. Akad., phys.-math. Klasse, 28. Juli 1904). Nach der Methode der Kapillarwellen wurde bei der Siedetemperatur —89·3° die Oberflächenspannung α = 26·323 Dyn/cm gefunden, daraus berechnet sich das Molargewicht 43·52 bei der kritischen Temperatur —36°. *K. Drucker.*

---

154. **Über wässerige Lösungen des Magnesiumoxalats** von F. Kohlrausch und F. Mylius (Sitzungsber. Berl Akad., phys.-math. Klasse, 28. Juli 1904). Durch Lösen von $Mg(OH)_2$ in Oxalsäurelösung und Neutralisieren lässt sich bei 0° eine 10% enthaltende, d. h. etwa 300fach übersättigte Lösung herstellen, die allerdings langsam trübe wird. In der Kälte ist die Lösung beständiger als in der Wärme. Zweiwöchentliches Stehen bei Zimmertemperatur reduzierte die Übersättigung auf ca. 50%. Die Äquivalentleitfähigkeit für C Äquivalente pro Liter beträgt bei 18°:

$C.10^6$	λ_{18}	$C.10^3$	λ_{18}
0	110	—	—
26·6	102·4	2·140	50·6
52·8	99·3	2·48	48·6
155	89·9	4·95	38·6
310	81·4	5·35	37·17
528	73·8	13·38	26·60
620	71·1	33·47	18·88
1239	59·7	83·7	13·54
1438	57·0	209·3	9·89

Der Grenzwert ist durch Addition der anderweit abgeleiteten Beweglichkeiten gewonnen. Das Salz unterscheidet sich von andern Neutralsalzen durch die starke Abnahme von λ mit der Verdünnung. Der Temperaturkoeffizient um 18° variiert ebenfalls stärker mit der Verdünnung als der anderer Salze. Sein Grenzwert für unendliche Verdünnung beträgt wahrscheinlich 0·0242.

Das abnorme Verhalten des Salzes wird in Zusammenhang mit der Tendenz zu Bildung von Komplexen und Kolloidlösungen gebracht. *K. Drucker.*

---

155. **Das Leitvermögen wässeriger Lösungen von Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen** von F. Kohlrausch und E. Grüneisen (Sitzungsber. Berl. Akad., phys.-math. Klasse, 28. Juli 1904). Das Beobachtungsverfahren ist schon beschrieben (vgl. **36**, 750), die Äquivalentleitfähigkeiten bei 18° betragen, wenn m Äquivalente pro Liter bedeutet:

m	$BaCl_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$
0·0001	—	115·32	111·74	115·17	111·91
0·0002	—	114·65	111·07	114·55	111·19
0·0005	117·01	113·30	109·76	113·34	109·93
0·001	115·60	111·72	108·31	111·96	108·49
0·002	—	109·50	106·35	110·07	106·54
0·005	—	105·29	102·74	106·70	103·07
0·01	106·67	100·96	99·04	103·37	99·53
0·02	102·53	95·66	94·52	99·38	95·18
0·05	96·04	86·81	87·30	93·29	88·41
0·1	90·78	78·94	80·93	88·19	82·48
0·2	85·18	70·18	73·80	82·79	75·94
0·5	77·29	56·60	62·72	74·79	65·70
1	70·14	—	52·07	67·54	55·86
Λ_0	121·40	117·75	113·70	117·50	113·85
p	2·66	1·251	1·68	2·65	1·935
$1000.c$	0·5983	520·44	64·84	0·6481	19·50
A	209·38	202·83	184·30	198·27	185·79
B	1·7247	1·7226	1·6209	1·6875	1·6319

m	$MgCl_2$	$Pb(NO_3)_2$	K_2SO_4	Li_2SO_4	$K_2(COO)_2$
0·00001	109·43	120·73	130·76	—	125·16
0·00002	108·87	119·94	130·08	—	124·90
0·0005	107·68	118·08	128·57	97·86	123·89
0·001	106·35	106·13	126·93	96·42	122·52
0·002	104·52	113·54	—	—	120·53
0·005	101·30	108·68	120·29	—	116·80
0·01	98·14	103·55	115·84	86·85	112·89
0·02	94·33	97·01	110·38	82·18	108·13
0·05	88·47	86·38	101·93	74·69	100·83
0·1	83·42	77·27	94·91	68·16	94·84
0·2	77·84	67·36	87·76	61·05	88·67
0·5	69·50	53·21	78·48	50·52	88·62
1	61·45	42·02	71·59	41·35	73·66
Λ_0	111·40	123·30	133·5	101·98	128·5
p	2·430	1·0730	1·85	1·429	2·15
$1000.c$	1·9067	1371·1	26·9	256·76	6·04
A	179·56	240·25	230·09	190·41	206·62
B	1·6118	1·9485	1·7235	1·8672	1·6079

Λ_0 bedeutet den Leitfähigkeitsgrenzwert, p, c, A, B die Konstanten der Formeln: $\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = c.m^{1/2}$ **und** $\Lambda_0 - \Lambda = A\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^p.m^{1/2}$, **resp.**

$$\frac{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}}{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^p} = B.m^{1/2}.$$

Es wurde ferner gefunden:

m	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$CuSO_4$	$CaCrO_4$	$Mg(COO)_2$
0·0001	109·90	109·53	109·84	109·95	(106·2)	94·5
0·0002	108·07	107·46	107·60	107·90	(109·4)	87·0
0·0005	104·21	103·16	102·93	103·56	(109·5)	74·5
0·001	99·89	98·39	97·72	98·56	106·9	63·4
0·002	94·14	92·05	90·92	91·94	102·1	51·4
0·005	84·53	81·76	79·70	80·98	93·12	38·2
0·01	76·21	72·76	70·34	71·74	85·03	29·6
0·02	67·68	63·73	60·95	62·40	76·56	23·0
0·05	56·92	52·68	49·60	51·16	65·93	16·4
0·1	49·68	45·34	42·21	43·85	58·77	12·7
0·2	43·19	39·08	35·89	37·66	52·53	10·0
0·5	—	—	28·74	—	45·03	—
1	28·91	26·21	23·58	25·77	38·98	—

Extrapoliert man Λ nach der Gleichung $\Lambda_0 = \Lambda + P.m^{1/2}$, so ergibt sich:

	$BaCl_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$	$MgCl_2$	$Pb(NO_3)_2$
Λ_0	120·42	117·00	113·32	116·67	113·47	110·88	122·88
P	152·53	166·77	158·88	148·67	158·41	142·63	212·68

	K_2SO_4	Li_2SO_4	$K_2(COO)_2$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$CuSO_4$
Λ_0	132·55	101·34	127·3	114·58	114·71	115·49	115·30
P	177·44	155·78	151·91	464·10	515·92	561·41	527·53

Die hier berechneten Λ_0 führen zu folgenden Beweglichkeiten:

$^1/_2 Ba$	$^1/_2 Sr$	$^1/_2 Ca$	$^1/_2 Mg$	$^1/_2 Zn$	$^1/_2 Cd$	$^1/_2 Cu$
55·10	51·54	51·46	45·94	46·57	47·35	47·16

$^1/_2 Pb$	$^1/_2 SO_4$	$^1/_2 (COO)_2$	$^1/_2 CrO_4$
61·10	68·14	(62·6)	(72)

Diese sind rund 1 % kleiner als diejenigen, welche man aus den in den Tabellen genannten Λ_0 berechnet. *K. Drucker.*

---

156. Zur Kenntnis der aliphatischen Amine von Hans Euler (Arkiv för Kemi, Miner. och Geol. **1**, 67. 1903 und Lieb. Ann. **330**, 280. 1903). Verf. hat die Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkylamine, resp. Alkylaminsalze bei 40° untersucht und diskutiert das Reaktionsschema. *K. Drucker.*

---

157. Ein Differentialaräopyknometer von H. Rebenstorff (Chemiker-Zeitg. 1904. Nr. 76). Der kleine Apparat gestattet die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten auf weniger als 1 ‰ genau. *K. Drucker.*

---

158. Über einen Flüssigkeitsthermoregulator von Kenzō Sutō (Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, Heft 5. 1904). Verf. beschreibt einige Veränderungen, die er an dem Ostwaldschen Regulator angebracht hat, und scheint im übrigen keine Kenntnis von der Entwicklung des Thermoregulators in den letzten zehn Jahren

zu haben. Ausserdem empfiehlt er ein neues Hahndichtungsmittel, bestehend aus einem japanischen Zuckersirup und Glycerin. *K. Drucker.*

---

159. Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung von Friedrich Auerbach (Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 353. 1903). Die Löslichkeit von Borsäure (HBO_2) beträgt bei 25° in Wasser 0·901 Mol pro Liter, in mit Amylalkohol gesättigtem H_2O 0·895. Arsenige Säure $HAsO_2$ verteilt sich zwischen H_2O und Amylalkohol im Verhältnis 5·47 ± 0·03. Gesättigte Borsäurelösung nimmt nur 5·34mal soviel $HAsO_2$ auf als der Alkohol. Diese Daten gestatten die Bestimmung der Gleichgewichte, die zwischen Borax, Borsäure und arseniger Säure auftreten, sowie mit Hilfe der von v. Zawidzki und von J. Walker und Cormack bestimmten Dissociationskonstanten 21.10^{-9} für arsenige und $1·7.10^{-9}$ für Borsäure die Ermittlung eventuell vorhandener Komplexgleichgewichte aus Abweichungen von dem zu erwartenden Aviditätsverhältnisse 1·7 : 21 = 0·081. Es wurde auf diesem Wege tatsächlich das Vorhandensein der einbasischen Säure $H_3As_2O_4$ festgestellt, und weiterhin ergab sich, dass die Polyborsäure weit stärker sein muss als die Monoborsäure. Die gesättigte Borsäurelösung ist fast völlig polymerisiert, und zwar vermutlich durchschnittlich im Verhältnis 5 : 1; in verdünntern Lösungen scheint das Komplexverhältnis kleiner zu sein.

K. Drucker.

---

160. Die Geschwindigkeit der Esterbildung und die elektrische Leitfähigkeit der α-, β-, γ- **und** δ-**Halogenfettsäuren** von D. M. Lichty (Lieb. Ann. **319**, 345. 1902). Analog wie in einer frühern Arbeit (vgl. **21**, 319) wurde die Veresterung der Monobromessig-, α- und β-Chlorpropion- α-, β- und γ-Chlorbutter-, α-Brompropion-, α-Brombutter-, δ-Chlorvaleriansäure untersucht. Bei 25° gemessene Leitfähigkeiten führten zu folgenden Dissociationskonstanten:

α-Chlorpropionsäure*	100 k	= 0·15
β- „	„	= 0·00859
α-Chlorbuttersäure*	„	= 0·14
β- „	„	= 0·00894
δ-Chlorvaleriansäure	„	= 0·00204

(Die mit einem Stern bezeichneten Stoffe scheinen noch nicht ganz rein gewesen zu sein. Ref.)

Da die andern Säuren schnell hydrolysiert werden (vgl. Barr **36**, 618), so wurden ihre Leitfähigkeiten durch Messung der zeitlichen Veränderung und Extrapolation auf die Zeit 0 ermittelt. Es ergab sich so für v Liter pro Mol die Äquivalentleitfähigkeit μ in Siemenseinheiten:

	v	μ
γ-Chlorbuttersäure	32	11·5
„	64	16·2
β-Brombuttersäure	32	10·9
„	64	15·1
γ-Jodbuttersäure	32	10·2
„	64	14
δ-Bromvaleriansäure	64	13·0
δ-Jodvaleriansäure	64	12·3

K. Drucker.

---

161. Über die angeblichen Gewichtsänderungen bei chemischen Reaktionen von Antonio Lo Surdo (N. Cim. [5] 8, Juli 1904). Eine kurze Beschreibung des experimentaltechnischen Inhalts dieser Präzisionsuntersuchung lässt sich nicht wohl geben. Das Hauptresultat ist, dass der wahrscheinliche Fehler des Mittels der Versuche $\pm 0{\cdot}006$ mg, die beobachtete Gewichtsänderung im Mittel 0·002 mg betrug, da die Reaktionsmasse sich auf etwa 100 g belief, so folgt, dass reelle Änderungen des Gewichts bei der untersuchten Reaktion den Bruchteil $1:10^7$ bis $1:10^8$ nicht erreichen. *K. Drucker.*

---

162. Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. I von W. Herz und M. Knoch (Zeitschr. f. anorg. Chemie 41, 315. 1904). Verff. haben die Löslichkeiten von $KMnO_4$, KCl, $NaCl$, $B(OH)_3$, $Ba(OH)_2$, Bernsteinsäure, Rohrzucker in Wasser-Acetongemischen variabler Zusammensetzung untersucht. Für Rohrzucker und $Ba(OH)_2$ berechnen sie die Resultate nach der von Bodländer (7, 308. 1891) aufgestellten Formel: $\frac{w}{\sqrt[3]{s}}$ = konst., wo w die Menge H_2O, s die Menge gelösten Stoffs in einem bestimmten Volumen des Gemisches bedeuten. Die Formel trifft zu für die Zuckerlösungen, nicht für $Ba(OH)_2$. (w variiert bei den Zuckerlösungen nur von 43 bis 39, $\sqrt[3]{s}$ von 4·5 bis 3·7, die Konstante schwankt um 10%. Wählt man $\sqrt{s}$ statt $\sqrt[3]{s}$, so schwankt die Konstante um 16%, also nicht viel mehr. $\sqrt[4]{s}$ liefert fast vollkommene Konstanz des Quotienten. Es scheint hier von einer Verifizierung der Bodländerschen Formel keine Rede sein zu können, die Verff. knüpfen auch keine theoretische Diskussion an ihre Berechnung. Ref.)

Die Versuche werden fortgesetzt. *K. Drucker.*

---

163. Über die molekulare Gefrierpunktsdepression des Wassers durch einige sehr konzentrierte Salzlösungen von L. C. de Coppet (Journ. Phys. Chem. 28, 531. 1904). Verf. erinnert an seine alten Studien über die Gefrierpunktsdepression des Wassers in hochkonzentrierten Salzlösungen. Er hat die Konzentrationen bis m Mol pro kg H_2O gesteigert und als Versuchsobjekte gewählt K_2CO_3 ($m = 4{\cdot}34$), NH_4NO_3 ($m = 8{\cdot}77$), $NaNO_3$ ($m = 8{\cdot}22$), $(NH_4)_2SO_4$ ($m = 4{\cdot}92$), Na_2SO_4 ($m = 1{\cdot}41$). Die Molekulardepression passiert ein Minimum bei K_2CO_3, $(NH_4)_2SO_4$ und einigen früher untersuchten Salzen; bei NH_4NO_3 und Na_2SO_4 nimmt sie mit steigender Konzentration andauernd ab, bei $NaNO_3$ scheint sie einem konstanten Minimalwerte zuzustreben.

Verf. nimmt ebenso wie Jones und dessen Mitarbeiter an, dass das Depressionsgesetz in der Form, wie es für ideale Verdünnung gilt, auch für beliebige Konzentrationen in Kraft bleibe, und zitiert Sätze aus seinen alten Abhandlungen, in denen diese Ansicht bereits enthalten ist. Experimentelle Abweichungen von dieser Formel würden hiernach durch Dissociation, Association oder Hydratierung zu erklären sein. *K. Drucker.*

---

164. Über die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren von Wilhelm Neelmeier (Diss., Halle 1902). Nach einer ausführlichen historischen Einleitung, in welcher auch Abhandlungen erwähnt werden, die nicht in allen Lehrbüchern der theoretischen Chemie zu finden sind, teilt Verf. eine grosse Zahl von Geschwindigkeitsbestimmungen mit, die er bei 25° ausgeführt hat. Aus diesen folgt, dass die neutralen Ester zweibasischer Säuren nicht einen Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen, sondern zwei. Der erste kommt nur für das Anfangsstadium in Betracht, der zweite entspricht dem Verseifungskoeffizienten des sauren Esters. Von Nebenresultaten sei hervorgehoben, dass die Reaktion in wässerigem Alkohol, soweit untersucht, meist ebenso schnell verläuft, wie in dem sonst vom Verf. fast durchgängig als Medium verwendeten absoluten. *K. Drucker.*

---

165. Das Leitvermögen von Hydrazin und von darin aufgelösten Stoffen von Lobry de Bruyn und E. Cohen (Versl. Ak. Amst. 1902/3, 621). Verff. haben ein sehr sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Präparat untersucht. Die Eigenleitfähigkeit des Hydrazins fand sich in minimo zu $4 . 10^{-5}$ bei 25°. Salze ergaben für v Liter pro Mol bei 25° die Äquivalentleitfähigkeiten λ.

KCl		*KBr*		*KJ*	
v	λ	v	λ	v	λ
14·7	102·9	10·3	103·8	12·9	105·6
25·4	106·7	19·3	109·2	18·8	108·8
49·7	109·3	29·9	112·7	33·2	112·8
		60·7	118·9	72	118

Die Leitfähigkeiten kommen also denen wässeriger Lösungen etwa gleich. Zusatz von H_2O zum N_2H_4 bewirkt erst Abnahme, dann wieder Zunahme der Leitfähigkeit. *K. Drucker.*

---

166. Beiträge zur Bestimmung der Molekulargrösse des Jods in seinen Lösungen von Franz Kirchhoff (Diss., Leipzig 1902). Es wird nachgewiesen, dass die Berücksichtigung der Flüchtigkeit des Jods bei Siedeversuchen, die in frühern Arbeiten meist nicht erfolgt ist, zu der Formel J_2 führt. Die angewandten Lösungsmittel verhalten sich hierbei, abgesehen vom Alkohol, der eine chemische Einwirkung erfährt, ungefähr gleich, und die Molargewichte des gelösten Jods schwanken nur etwa zwischen 200 und 300. Dieselbe Formel ergaben auch kryoskopische Versuche mit den Lösungsmitteln Benzil, Thymol und Benzophenon. Die molaren Siedepunktserhöhungen der gebrauchten Medien wurden neu bestimmt (mit Benzil) und pro kg gefunden: CCl_4 4·74°, C_6H_6 2·51°, C_2H_5OH 1·12°, CH_3OH 0·735°, CH_3COCH_3 1·57°, $CHCl_3$ 5·47°, $CH_2(OCH_3)_2$ 1·86°, Äthylenchlorid 3·18°. *K. Drucker.*

---

167. Borsäure, Fluorkalium und Flusssäure. Nach Versuchen von R. Abegg, C. J. J. Fox und W. Herz mitgeteilt von R. Abegg und W. Herz (Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 129. 1903). Borsäure verteilt sich bei 25° zwischen Wasser und Amylalkohol im Verhältnis 3·35 : 1; KF dissociiert sich (nach kryoskopischen Versuchen) im Intervall von 1 bis 0·1 Mol pro Liter in $K^{\cdot}$ und F'. In der gemeinschaftlichen Lösung beider Stoffe treten, wie Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen zeigen, Komplexe auf. Aus analogen Bestimmungen an H_3BO_3 +

H_2F_2 ergab sich die Bildung einer neuen starken Säure, die möglicherweise dem Schema $4 HF + H_3BO_3 = HBF_4 + H_2O$ entspricht. Diese Reaktion, die ihr Gleichgewicht augenblicklich erreicht, ist reversibel, d. h. das Reaktionsprodukt hat eine nicht sehr hohe Stabilitätskonstante. (HF reagiert also mit H_3BO_3 anders als KF.) Ausserdem erfolgt noch eine zweite Reaktion mit geringerer messbarer Geschwindigkeit, die zur Bildung einer schwachen Fluorborsäure führt und 4 oder 5 HF auf 1 H_3BO_3 verbraucht. Ihre Geschwindigkeit kann aus dem Aciditätsverluste ermittelt werden, und es liesse sich aus ihrer Ordnung auf die Konstitution des neuen Stoffs schliessen, für welche die Verff. verschiedene Schemata diskutieren, wenn, wie mit Recht hervorgehoben wird, bei derartigen komplizierten Prozessen die Konstanz des Koeffizienten einer Reaktionsformel als ein hinreichend sicheres Kriterium dienen könnte. Diese zweite, langsame und zur Bildung eines sehr stabilen Stoffs führende Reaktion tritt anscheinend auch im System $KF + H_3BO_3$ ein.

K. Drucker.

---

168. Intramolekulare Atomverschiebung bei Azoxybenzolen von M. Knipscheer (Versl. Ak. Amst. 1902/03, 50). Verf. beobachtete, dass Azoxybenzol im Sonnenlicht in *o*-Oxyazobenzol übergeht. Die Reaktion ist nicht umkehrbar.

K. Drucker.

---

169. Phasengleichgewichte im System Acetaldehyd + Paraldehyd, mit einer besondern molekularen Umwandlung von Bakhuis Roozeboom (Versl. Akad. Amst. 1902/03, 280). Acetaldehyd und Paraldehyd bilden ein für den Physiko-Chemiker sehr interessantes System, weil man es nach Belieben entweder mit oder ohne Hylotropieerscheinungen untersuchen kann. Das Gemenge der beiden reinen Stoffe verhält sich wie ein gewöhnliches Gemisch, bei Gegenwart eines Katalysators stellt sich ein mit den äussern Bedingungen variabler Gleichgewichtszustand ein. Verf. hat diesen seltenen Fall theoretisch und experimentell behandelt und die Gleichgewichtskurven aufgenommen. *K. Drucker.*

---

170. Neue Methode für die Messung flüssiger elektrolytischer Widerstände und einige ihrer Anwendungen von T. von Kowalski und B. Zdanowski (Arch. Sc. phys et nat. IV **18**, 105. 1904). Es wird eine neue Methode zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeiten beschrieben, die sich für sehr hohe Widerstände eignet. Verff. entwickeln die Theorie der Anordnung und vergleichen die Resultate mit denen, die die gewöhnliche Methode gibt. Es findet sich, dass beide fast dieselben Zahlenwerte liefern, doch scheinen die nach Kohlrausch bestimmten Zahlen stets um rund 3 ‰ grösser zu sein als die andern.

Die neue Methode wird angewandt auf Lösungen von Trichloressigsäure in nahezu wasserfreiem Äthylalkohol bei 18·9°. Den Grenzwert nehmen die Verff. auf Grund der Untersuchungen von E. Cohen, Campetti und Kawalki als das 0·34fache des für H_2O-Lösung gefundenen an und erhalten so $0{\cdot}34 \,.\, 381 = 129{\cdot}5$. Die damit berechnete Ostwaldsche Konstante zeigt einen schwachen Gang und beträgt, auf die Konzentration 0 extrapoliert, $7{\cdot}1 \,.\, 10^{-7}$ (verhält sich also zu der für Wasserlösung gefundenen etwa wie $7{\cdot}1 \,.\, 10^{-6} : 0{\cdot}3 = 2 \,.\, 10^{-6}$. Ref.).

Es wurden ferner noch Lösungen derselben Säure in Alkohol-Benzol untersucht.

Zu dem oben zitierten Prinzip, die Endleitfähigkeiten in Äthylalkohol aus den für H_2O gefundenen durch Multiplikation mit 0·34 abzuleiten, möchte Ref. bemerken, dass es ihm sehr zweifelhaft erscheint, ob man diesen für Salze nahezu konstant gefundenen Quotienten auch für Säuren benutzen darf, die, wie es scheint, in Alkohollösung hinsichtlich des Grades der Dissociation noch schärfer von den Salzen unterschieden sind, als in wässeriger Lösung (vgl. das folgende Referat).

K. Drucker.

---

171. Über die Dissociation der Elektrolyte in alkoholischen Lösungen von T. Godlewski (Bull. Acad. de Cracovie 1904, Heft 6). Bei 18° wurden die Leitfähigkeiten organischer Säuren in Alkohollösung festgestellt. Der benutzte sehr reine Äthylalkohol hatte die Eigenleitfähigkeit von $1{\cdot}53 . 10^{-7}$ rez. Ohm. Die Säuren sind sehr schwach dissociiert, mithin vereinfacht sich das Dissociationsgesetz zu $\frac{\lambda^2}{v} = k . \lambda^2_\infty =$ konst. So fand sich, wenn $\varkappa$ das Verhältnis von $k . \lambda^2_\infty$ für Wasser (25°) und Alkohol (18°) bedeutet:

	$k.\lambda^2_\infty$	λ_∞	k	$\varkappa$
Salicylsäure	$266 . 10^{-6}$	44·7	$13 . 10^{-8}$	$56{\cdot}8 . 10^4$
Cyanessigsäure	1160	47·1	52 „	76·5 „
Bromessigsäure	335	—	—	68·8 „
Chloressigsäure	266	—	—	64·7 „
o-Nitrobenzoesäure	310	—	—	64·5 „
Malonsäure	796	—	—	29·5 „
o-Phtalsäure	949	—	—	56·8 „

$\varkappa$ ist also ziemlich konstant. λ_∞ ist aus der Leitfähigkeit des *Na*-Salzes berechnet.

Essigsäure gibt keine Konstanz für $k.\lambda^2_\infty$. Sie ist so schwach dissociiert, dass die Eigenleitfähigkeit des Mediums schon in $^1/_8$-mol. Lösung ca. 20 %, in $^1/_{512}$-mol. 75 % des Gesamtwertes der Lösung beträgt.

Zieht man die Leitfähigkeit des Mediums ab, so sinkt $k.\lambda^2_\infty$ von $^1/_8$ bis $^1/_{512}$ von $3{\cdot}45 . 10^{-6}$ auf $1{\cdot}55 . 10^{-6}$, unterlässt man die Korrektion, so steigt $k.\lambda^2_\infty$ mit der Verdünnung stark an. (Dies scheint darauf hinzuweisen, dass man die Korrektion nicht als Konstante, sondern als Funktion der Verdünnung betrachten soll. Ref.)

Es wurden ferner Leitfähigkeiten in Alkohol—Wassergemischen bestimmt. Verf. leitet aus bereits vorhandenem Zahlenmaterial die Ionenbeweglichkeiten für die verschiedenen Gemische ab und berechnet damit folgende Dissociationskonstante $k . 10^5$ für p Volumenprozente Alkohol (für $p = 0$ nach bekannten Daten):

p	Salicylsäure	Cyanessigsäure	Bromessigsäure
0	100	370	138
10	95	360	131
20	83	210	85
30	57	192	58
40	32	120	35
50	18	76·5	20·5
60	11	57·3	10·2
70	4·6	29·2	5·7

p	Salicylsäure	Cyanessigsäure	Bromessigsäure
80	1·8	10·7	1·7
90	0·57	2·5	0·43
100	0·013	0·05	0·015

Amylalkohol hat die spezifische Leitfähigkeit 50.10^{-9}, Essigsäurelösung in Amylalkohol für beispielsweise 2 Liter pro Mol 359.10^{-9}, also fällt die Leitfähigkeit des Mediums auch hier stark ins Gewicht. Ob die Leitfähigkeit mit der Zeit andere Werte annimmt, wurde nicht untersucht. *K. Drucker.*

---

172. Konstruktion zur direkten Ablesung der Skala einer Wheatstoneschen Brücke von Edgar Buckingham (Phys. Rev. **17**, 382—383. 1903). Man konstruiert ein Parallelogramm von 100 cm Seitenlänge und mit Winkeln von 60 und 120°. Eine Meterskala wird längs einer Seite gelegt, so dass der Nullpunkt der Skala mit der Ecke eines stumpfen Winkels zusammenfällt. Von den Teilstrichen der Skala werden Linien zu der Ecke des gegenüberliegenden spitzen Winkels gezogen. Der Schnittpunkt jeder dieser Linien mit der kürzern Diagonale teilt diese Diagonale in einem Verhältnis, welches dem Verhältnis der entsprechenden Skalenzahl zu der Gesamtzahl der Skalenteile gleich ist. Wird z. B. eine Linie von dem 23. Teile der Skala aus gezogen, so ist das Längenverhältnis der Diagonalenteile gleich $^{23}/_{100}:23$. Naturgemäss gilt diese Konstruktion für alle Linien, welche der kürzern Diagonale parallel sind, und welche zwischen zwei Seiten des Parallelogramms oder deren Verlängerungen liegen. *C. A. Kraus.*

---

173. Sekundäre Radioaktivität bei der Elektrolyse von Thoriumnitrat von Georg B. Peyram (Phys. Rev. **17**, 424—440. 1903). Mit einem unreinen Präparat von Thoriumnitrat wird an der Anode ein Niederschlag von radioaktivem Blei erhalten. In elf Stunden fällt die Aktivität auf die Hälfte ihres ursprünglichen Betrags. Mit einem reinern Präparat wird kein sichtbarer Niederschlag erhalten, obwohl die Anode radioaktiv wird. In diesem Falle fällt die Aktivität schnell ab. Die an den Elektrolyten abgeschiedenen Gase, wie auch elektrolytische und durch Fällung erzeugte Niederschläge aus Thoriumnitratlösung sind radioaktiv, doch ist die Geschwindigkeit, mit der die Aktivität abnimmt, stets verschieden. Verf. zieht den Schluss, dass die Geschwindigkeit, mit der die sekundäre Aktivität eines Körpers abfällt, durch die Methode der Abscheidung beeinflusst wird. Die Strahlen sind zum grössten Teil α-Strahlen. *C. A. Kraus.*

---

174. Über die Theorie des elektrolytischen Gleichrichters von S. R. Cook (Phys. Rev. **18**, 23—39. 1904). Der Beobachtung Taits folgend, wonach der hohe Widerstand einer Aluminiumanode einer elektromotorischen Gegenkraft zuzuschreiben ist, untersucht der Verf. den Zusammenhang zwischen angewandter elektromotorischer Kraft, elektromotorischer Gegenkraft und Stromdichte. Es wurde eine Kohlenstoff-Aluminiumzelle angewandt, worin eine Kalium-Aluminiumsulfatlösung als Elektrolyt diente. Die Gegenkraft wurde mittels eines Voltmeters gemessen, indem das Voltmeter möglichst bald nach Unterbrechung des elektrolysierenden Stroms mit den Elektroden der Zelle in Verbindung gesetzt wurde.

Die Messungen wurden bei 1, 23, 48 und 58° ausgeführt. Die Ergebnisse werden mittels Kurven graphisch dargestellt, indem die Stromdichte als Abszisse und E. K. und Gegenkraft als Ordinaten aufgetragen werden.

Mit wachsender E. K. nimmt die Gegenkraft bis zu einem Maximum zu, während die Stromdichte nur schwach zunimmt. Wird die E. K. weiter gesteigert, so nimmt die Gegenkraft ab, während die Stromdichte rasch zunimmt. So verhält sich die Erscheinung bei den drei ersten Temperaturen. Bei 58° ist die Form der Gegenkraft-Stromdichtenkurve eine ganz andere. In diesem Falle wächst die Gegenkraft sehr langsam, während auch bei ganz kleiner E. K. die Stromdichte einen beträchtlichen Wert besitzt. Bei 48° ist der Wert der Stromdichte unterhalb 0·02 Amp., wenn die Gegenkraft den maximalen Wert von 17 Volt besitzt, während bei 58° die Stromdichte den Wert von 860 Amp. besitzt, wenn die Gegenkraft das Maximum erreicht. Es wäre wünschenswert, die Erscheinungen zwischen 48 und 58° einer genauern Untersuchung zu unterwerfen. Mit einer frischgeschabten Aluminiumanode ist der Anfangsstrom fast so gross, als wenn das Aluminium in derselben Zelle als Kathode verwandt wird. Die Schicht, welche sich bei niederm Potentiale auf der Fläche der Anode bildet, scheint völlig amorph und unlöslich zu sein. Wenn aber die E. K. den kritischen Wert übersteigt, bei dem die Gegenkraft ihren maximalen Wert besitzt, bilden sich auf der Fläche der Anode Flecken kristallinischer Natur. Wird die E. K. eine Zeitlang über dem kritischen Wert erhalten, so gehen die Kristalle in Lösung, während die Anode angegriffen wird unter Bildung anderer Kristalle. Zum Teil wenigstens verbindet sich der Sauerstoff mit der Anode, was durch Gewichtsbestimmungen festgestellt wurde. Verf. zieht den Schluss, dass die unlösliche amorphe Schicht, welche sich bei niederm Potentiale bildet, bei höherm Potentiale an einigen Stellen zum Kristallisieren gebracht wird. Hierdurch wird die Schicht zerrissen, und die angehäuften Anionen finden ihren Weg zu der Anode. Aus dem Verhalten des Stroms bei verschiedenen Temperaturen ist es ersichtlich, dass die Aluminiumzelle oberhalb 58° nicht mit Vorteil als Stromrichter zu verwenden ist.

C. A. Kraus.

---

175. Über die Bestimmung der Brechungsindizes mittels gestreifter Spektren von S. R. Williams (Phys. Rev. **18**, 280–295. 1904). Wird ein Lichtstrahl an zwei planparallelen Flächen reflektiert und dann durch ein Prisma oder Gitter zerlegt, so erscheint das Gesichtsfeld von einer Serie heller und dunkler Streifen durchzogen, welchen das Spektrum des Lichts superponiert ist. Die Streifen werden durch die Interferenz der zwei reflektierten Strahlen erzeugt, und die Distanz zwischen den Streifen ist eine Funktion der Distanz zwischen den reflektierenden Flächen und des Brechungsvermögens der zwischenliegenden Substanz. Ist μ_e das Brechungsvermögen der Substanz, und ist N_e die optische Distanz in dieser Substanz zwischen den Flächen, sind ferner μ_r und N_r die entsprechenden Grössen für eine zweite Substanz zwischen denselben Flächen, so lässt sich zeigen, dass $\mu_e = \frac{N_e}{N_r}$, $\mu_r = \frac{N_e}{N_r}$ ist, falls μ_r gleich eins angenommen wird. Ferner lässt sich zeigen, dass $N = \frac{m\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$ ist, wo N die optische Distanz für die längere Wellenlänge ist, und λ_1 und λ_2 die Wellenlängen zweier Linien im Spektrum sind. m ist die Zahl der Streifen, welche im Spektrum zwischen den Linien

λ_1 und λ_2 zugegen sind, und das Brechungsvermögen der Substanz wird gleich eins angenommen. Ändert man die Entfernung zwischen den reflektierenden Flächen, zwischen denen sich die Substanz vom Brechungsvermögen μ_e befindet, so verschieben sich die Streifen im Spektrum gegen die festliegenden Linien des Spektrums, und es ist $N_e = \frac{n m'}{1 - n}$. N_e ist die neue optische Distanz, m' ist die Zahl der Streifen, die sich infolge der Veränderung der Flächendistanz einem festen Punkte des Feldes gegenüber verschoben haben, und n ist das Verhältnis der Zahl der Streifen zwischen λ_1 und λ_2 vor der Veränderung zu der Zahl nach der Veränderung der Flächendistanz. Verf. beschreibt eine Vorrichtung, mittels welcher er das Brechungsvermögen einiger Flüssigkeiten nach obiger Methode bestimmt. Wegen der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. Die Methode ist in manchen Beziehungen eine vortreffliche. Alle Spektren werden photographisch aufgenommen, und ausser der Zahl m', welche durch direkte Beobachtung ermittelt wird, lassen sich alle nötigen Messungen an diesen Photographien ausführen. Die Photographien, welche sich leicht aufbewahren lassen, dienen zur selben Zeit als dauernde Grundlage für die Berechnung des Brechungsvermögens und der Dispersion einer Substanz. Es ist weiter zu betonen, dass die Brechungsindizes zwischenliegender Wellenlängen sich direkt experimentell, statt durch Interpolation ergeben. *C. A. Kraus.*

---

176. Eine Untersuchung über das Silbercoulometer von K. E. Guthe (Phys. Rev. **19**, 138—153. 1904). Es wurde das Verhalten sehr verschiedener Typen des Silbercoulometers verglichen. Die folgenden Typen wurden untersucht:

1. Der gewöhnliche Typus, bei dem eine Platinschale von 10 cm Durchmesser und 5 cm Höhe Kathode ist, und eine Silberplatte, welche von Filtrierpapier umgeben war, Anode. Als Elektrolyt diente eine 20%ige Silbernitratlösung.

2. Das Silberoxydcoulometer. — Die Anode war von einem Tonzylinder umgeben, auf dessen Boden sich eine Schicht von Silberoxyd befand. Der Zylinder war von einer Glasröhre umgeben, so dass der Strom durch die Silberoxydschicht gehen musste. Der Elektrolyt bestand aus einer 20%igen Silbernitratlösung, welche mit Silberoxyd gesättigt war.

3. Das Richardsche Coulometer. — Als Kathode wurde ein Platintiegel von 10 cm Höhe und 6 cm Durchmesser benutzt und als Anode ein Silberstab, der sich in einem Behälter befand, der aus dem untern Teile eines Pasteurfilters verfertigt war. Das Niveau des Elektrolyts, welcher aus einer 20%igen Silbernitratlösung bestand, wurde in diesem Behälter stets niedriger erhalten, als in dem umgebenden Tiegel.

4. Typus mit grosser Silberanode. — Die Kathode bestand aus einer Platinschale und die Anode aus einer Silberplatte, die auf einer Schicht von fein granuliertem Silber ruhte, welche sich auf dem Boden eines Tonzylinders befand. Die Lösung war dieselbe wie im ersten Typus.

5. Form von Leduc. — Dieser Typus ähnelt dem vierten, nur war das granulierte Silber mittels Filtrierpapier und Musselin um die Anode festgehalten.

6. Verändertes Richardsches Coulometer. — Die Veränderung bestand darin, dass der Tonbehälter eine Schicht von Silberkristallen enthielt; damit der Strom nicht durch diese Schicht ging, war der Behälter unten mit einer Glashülle

versehen. Das Niveau der Flüssigkeit in dem Behälter wurde in diesem Falle nicht reguliert.

In allen Fällen wurde stets etwas mehr als 4 g Silber niedergeschlagen. Mit Coulometern von demselben Typus wurden folgende prozentische Differenzen erhalten: erster Typus 0·017, zweiter Typus 0·003, dritter Typus 0·004, vierter Typus 0·001.

Beim Vergleich verschiedener Typen wurde der Strom zwischen 0·1 und 1·5 Amp. variiert. Wird zum Vergleich der Richardsche Typus als Normal angenommen, so ergeben sich folgende prozentische Differenzen, bei denen eine positive Zahl einer grössern Ausbeute des betreffenden Typus entspricht: erster Typus + 0·003, zweiter Typus + 0·055, vierter Typus + 0·003, fünfter Typus + 0·057, sechster Typus — 0·002.

Wie Richards schreibt der Verf. die zu grossen Werte dem störenden Einfluss der Berührung von Anodenflüssigkeit und Kathode zu. In der Leducschen Form kommen die Abweichungen auf den störenden Einfluss des Filtrierpapiers. Findet keine Berührung zwischen Anodenflüssigkeit und Kathode statt so werden keine Abweichungen erhalten, wenn Silber statt Platin als Kathode benutzt wird. Wird die elektromotorische Kraft der Clarkschen Zelle zu 1·434 Volt bei 15° angenommen, so berechnet Verf. das elektrochemische Äquivalent des Silbers zu 1·11683 mg pro Coulomb, falls ein Tonzylinder im Coulometer angewandt wird, und zu 1·11736 mg, falls die Anode mit Filtrierpapier umgeben ist. Wenn das Atomgewicht des Silbers zu 107·93 angenommen wird, so ergibt sich der Wert von F zu 96640, resp. 96590. *C. A. Kraus.*

---

177. Die Eigenschaften der stromleitenden Materie. I. Zugfestigkeit. II. Schmelzpunkt von Paul R. Heyl (Phys. Rev. **19**, 281—292. 1904). Wie zu erwarten war, ergaben sich negative Resultate. Es wird die Zerreissungslast des Eisens um weniger als $^1/_2$ % für 2000 Amp. pro qcm und die des Kupfers um weniger als $^1/_5$ % pro qcm beeinflusst. Der Schmelzpunkt des Zinns wurde um weniger als 2° für 2500 Amp. pro qcm beeinflusst. *C. A. Kraus.*

---

178. Die Anwendung des allotropen Silbers zur Verfertigung leitender Suspensionsfäden von N. Dubois (Phys. Rev. **19**, 48—50. 1904). Die Fäden wurden mit einer alkoholischen „Emulsion“ allotropen Silbers, welches nach der Methode von Carey Lea hergestellt war, bestrichen und nach dem Trocknen durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas leitend erhalten. *C. A. Kraus.*

---

179. Das Verhalten der Kohlensäure gegen mechanische Schwingungen in der Nähe des kritischen Punktes von W. P. Bradley, A. W. Browne und C. F. Hale (Phys. Rev. **19**, 258—272. 1904). Mit einem Cailletetschen Apparat, welcher in Verbindung mit einer Kohlensäure enthaltenden Röhre steht, wird beobachtet, dass sich sowohl in der Flüssigkeit wie im Dampf ein Nebel bildet, wenn der Apparat durch einen vertikalen Stoss gestört wird. Dies wird dadurch erklärt, dass die verbindende Quecksilbersäule durch den Stoss in Schwingung gesetzt wird, wodurch das Volumen der Kohlensäure Veränderungen erleidet. Mittels eines vibrierenden Metallstabs, dessen Schwingungsdauer sich verändern

liess, wurde der Zusammenhang zwischen Schwingungsdauer und Länge der Quecksilbersäule untersucht, und es ergab sich, dass mit wachsender Länge der Quecksilbersäule die Schwingungsdauer, die zur Hervorbringung der Nebel erforderlich war, gleichfalls zunahm. Dies steht im Einklang mit der oben angegebenen Erklärung. Der Einfluss der Temperatur und des Flüssigkeitsvolumens wurde ebenfalls untersucht. Eine zweite Mitteilung soll folgen. *C. A. Kraus.*

Bücherschau.

Flüssige Kristalle, sowie die Plastizität der Kristalle im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen von O. Lehmann. Mit 438 Figuren im Text und 39 Tafeln in Lichtdruck. VI + 264 S. Leipzig, W. Engelmann 1904. Preis M. 20.—.

Der Entdecker der flüssigen Kristalle hat in diesem Werke nicht nur eine grosse Reihe von Erfahrungen und Tatsachen auf diesem von ihm erschlossenen Gebiete gesammelt und durch ausgezeichnet gelungene Mikrophotographien veranschaulicht, sondern er hat ausserdem seiner Gewohnheit nach noch sehr viel anderes, was ihm dabei auf dem Herzen lag oder in den Sinn kam, zum Ausdruck gebracht. Dies geht von der Mitteilung eines gelegentlichen, von Jakobsen gemachten Kalauers auf Seite 1 bis zu allgemeinen Betrachtungen über die Theorie der Lebenserscheinungen am Schlusse des Werkes.

Auch in bezug auf den sachlichen Inhalt hat man ziemlich heterogene Elemente nebeneinander. Einerseits eine Fülle wichtiger eigener Beobachtungen, anderseits eine sehr reichliche Menge Polemik, die sich auf mehrere Klagepunkte gründet. Der eine muss als berechtigt anerkannt werden: Bücher, welche sich mit der Theorie der Kristalle beschäftigen, müssten jedenfalls auch auf die Eigenschaften des von Lehmann begrifflich erfassten Typus Rücksicht nehmen. Der andere, der sich auf den Gegenstand bezieht, in welchem die Anschauungen des Verf. mit denen anderer Forscher, insbesondere mit den in der physikalischen Chemie gegenwärtig im Vordergrunde stehenden Ansichten stehen, wird von der Geschichte schwerlich überall zugunsten des Anklägers entschieden werden. Vor allen Dingen muss der Ref. die molekularhypothetischen Ansichten des Verf. über die Aggregatzustände, die Polymorphie usw. für einen vergänglichen Bestandteil seines Werkes halten. Ebenso wie der frühere hypothetische Begriff der physikalisch polymeren und metameren Stoffe dem der monotropen und enantiotropen, die rein experimentell definiert sind, hat weichen müssen, so sind auch für die begriffliche Feststellung der Formarten nur aufweisbare und messbare Eigenschaften brauchbar, nicht aber unbestimmte Ausdrücke, wie etwa Seite 247, wo ein Dampf gelöste Flüssigkeitsmoleküle und eine Flüssigkeit gelöste Dampfmoleküle desselben Stoffes enthalten soll. Welcher physikalische oder chemische Unterschied besteht zwischen beiden Arten der Moleküle? Bevor ein solcher aufgewiesen und womöglich gemessen ist, hat die Wissenschaft keinen Anlass, sich um solche Wortbildungen zu kümmern.

Ebenso wird man dem Verf. Unkenntnis der Tatsachen vorwerfen müssen, wenn er Seite 240 das Phasengesetz anführt und dazufügt: „Meines Erachtens sind dies indes nur neue Worte für die alte Hypothese von den drei Aggregatzustän-

den." Auch überzeugt man sich aus den auf gleicher Seite vorgebrachten Erörterungen über die Bredigschen Metallsole, dass dem Verf. die Handhabung der hier auftretenden Begriffe in der Tat nicht geläufig ist.

So legt denn schliesslich der Leser das schöne Werk verstimmt aus der Hand. Die zahllosen wörtlichen Zitate, aus denen gut die Hälfte des Textes besteht, bewirken viel weniger Förderung als Verwirrung, denn es kommt wirklich nicht so viel darauf an, was dieser oder jener zu irgend einer Zeit gemeint hat, als vielmehr darauf, dass das Gebiet sicher bekannter Tatsachen und wohlbegründeter Schlüsse aus ihnen möglichst klar und brauchbar dargestellt werde. So oft man auch bereit sein wird, dem Verf. Recht zu geben, so oft wünscht man, dass er einfach das, was er gefunden und daraus geschlossen hat, ohne Rücksicht auf vorhandene Widersprüche, die es ja überall gibt, darstellen möchte. Auf solche Weise würden die wertvollen Bereicherungen der Wissenschaft, die wir dem unermüdlichen Forschersinne Lehmanns verdanken, unmittelbarer und vielleicht sogar schneller zur allgemeinen Wirkung kommen, als unter dem Behange einer fortlaufenden Polemik, der man trotz der sorgfältig eingehaltenen sachlichen Grenzen (was besonders hervorgehoben werden soll) den Hintergrund einer persönlichen Verstimmung anfühlt. *W. O.*

Éléments de Chimie inorganique par Prof. Dr. W. Ostwald, traduits de l'Allemand par L. Lazard. Première partie, métalloides, 542 p. Seconde partie métaux, 446 p. Paris, Gauthier-Villars 1904—1905.

Manuel pratique des mésures physico-chimiques par W. Ostwald et R. Luther. Traduit de l'Allemand sur la deuxième édition par Ad. Jouve. Paris, Béranger 1904.

Der Berichterstatter darf wohl annehmen, dass die beiden vorliegenden Bücher im Original den Lesern dieser Zeitschrift mehr oder weniger bekannt sein werden, und kann sich bei der Anzeige der französischen Ausgabe auf einige kurze Bemerkungen beschränken. Zunächst hat er seine Freude darüber auszudrücken, dass die Bemühungen um die neuere Entwicklung der Chemie allmählich auch im Westen mehr und mehr Beachtung finden. Wenn es auch vielleicht heute für den Verleger noch ein etwas gewagtes Unternehmen war, insbesondere das erstgenannte Werk mit seinen weitgehenden Abweichungen vom Üblichen den in wissenschaftlichen Dingen so konservativen Franzosen vorzulegen, so darf doch anderseits für das zweite, ganz und gar praktischen Zwecken der Wissenschaft gewidmete Buch ein bereitwilliger Empfang erhofft werden.

Leider ist die Übersetzung gerade des zweiten Werkes recht mangelhaft ausgefallen. Den Autoren war es nicht möglich geworden, trotz wiederholten Ersuchens Korrekturbogen zu erhalten, und so sind eine Menge Missverständnisse und schiefe Auffassungen des Übersetzers stehen geblieben, die, wie zu fürchten ist, den Gebrauch des Werkes dem französischen Leser auf das äusserste erschweren werden. Aus dem eben erwähnten Grunde müssen wir jede Verantwortlichkeit für derartige Fehler ablehnen.

Im Gegensatze hierzu darf die Übersetzung der „Anorganischen Chemie" als vorzüglich gelungen erklärt werden. Da der Verf. sie durchgesehen hat, sind materielle Irrtümer vermieden. Der Form nach würde vielleicht ein französischer Autor dies und jenes kürzer und schärfer haben sagen können; hier war es die

grosse Gewissenhaftigkeit des Übersetzers, welche ihn gegebenenfalls umständlichere Wendungen vorziehen liess, wenn sie ihm einen nähern Anschluss an den deutschen Text zu geben schienen. Immerhin scheint dem Geiste der Sprache nirgends Gewalt geschehen zu sein, und nach dieser Seite ist kein Hindernis vorhanden, dass die neuen Gedanken ihre Mission zu verrichten versuchen.

W. O.

Le Radium et la Radioactivité. Propriétés générales. Emplois médicaux par P. Besson, avec une préface du Dr. A. d'Arsonval (Actualités scientifiques). 166 p. Paris, Gauthier-Villars 1904.

Unter den zahllosen Büchern über das Radium und seine Eigenschaften nimmt das vorliegende eine gute Stelle ein, denn es ist sachgemäss geschrieben und bietet durch die besondere Berücksichtigung der medizinischen Seite etwas besonderes. Seite 34 ist ein sinnstörender Druckfehler übersehen worden; es muss in der untersten Zeile heissen: peu statt très. *W. O.*

Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1904. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von J. M. Eder. 18. Jahrgang. 660 S. Halle a./S., W. Knapp 1904. Preis M. 8.—.

Wieder bringt uns der pünktlich erschienene Jahresbericht eine vollständige Übersicht der Jahresarbeit und in seinem ersten Teil ein Bild von den Problemen und Arbeiten, mit denen zurzeit die theoretische und die praktische Photographie beschäftigt sind. Das Dreifarbenverfahren macht stetige Fortschritte, von bedeutendern theoretischen Leistungen lässt sich aber kaum reden, und die grosse Epoche der Photochemie liegt noch im Nebel der Zukunft. *W. O.*

Die neuern Strahlungen. 2. Auflage. Von H. Meyer. 65 S. Mähr.-Ostrau, R. Papauschek 1904. Preis M. 1.50.

Eine populäre Darstellung des vielbeliebten Themas, die für den Leserkreis dieser Zeitschrift vielleicht ein wenig zu populär ist. Im übrigen lässt sie sich als sachgemäss loben. Die Einleitung trägt die mechanistische Hypothese als unzweifelhaftes Ergebnis der Wissenschaft vor; dies ist zwar sehr verbreitet, aber darum doch immer nicht richtig. *W. O.*

Monographien über angewandte Elektrochemie. XI. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel von Sh. Cowper-Coles, deutsch von E. Abel. 17 S. Preis M. 1.—. — **XV. Künstlicher Graphit** von F. A. J. Fitz-Gerald, deutsch von M. Huth. 60 S. Preis M. 3.—. Halle a./S., W. Knapp 1904.

Der Inhalt der beiden Bändchen ergibt sich aus den Titeln. Für den Physikochemiker ist insbesondere der zweite Gegenstand von Interesse, da die Umwandlung der Kohle in Graphit vermöge der Beteiligung der teilweise dissociierten Carbide hierbei ein ausgezeichnetes Beispiel der Übertragungskatalyse ist.

W. O.

---

ad-
en
he
or-

ar
s).

en
en
as
es

94.
er.

ge
en
nie
be-
se

u,

eis
ch
als
er

r-
s,
on
S.,

y-
n-
en